A.

Über Mangan-Katalyse bei der Einwirkung von Natrium-Oxalat auf Quecksilber(II)-Chlorid

B.

Über Zink-Chromate

Dr. rer. nat. Werner Sandner

88408

A. Über Mangan-Katalyse bei der Einwirkung von Natrium-Oxalat auf Quecksilber (II)-Chlorid

B. Über Zink-Chromate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Werner Sandner

aus Ansbach

Tag der mündlichen Prüfung:
24. Juli 1930.

1930
Buchdruckerei Max König, Fürth i. B.

Dekan: Univ.-Prof. Dr. R. Pummerer.

Referent: Priv.-Doz. Dr. Scholder.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Über Mangan-Katalyse bei der Einwirkung von Natrium-Oxalat auf Quecksilber (II)-Chlorid.

Einleitung 7

I. Einwirkung von Natrium-Oxalat auf Quecksilber(II)-Chlorid 9
1. Einfluß der $MnCl_2$-Konzentration 11
2. Einfluß der Reaktionsdauer 12
3. Abhängigkeit von der Temperatur 13
4. Abhängigkeit vom Mol-Verhältnis $Na_2C_2O_4 : HgCl_2$ . . . 13
5. Abhängigkeit von der Acidität 14
6. Einfluß der Gasphase auf die Reaktion 16
7. Verschiedenes 17
8. Versuche mit anderen Katalysatoren 22

II. Über den Einfluß geringer Mengen $KMnO_4$ auf die Reduktionswirkung organischer Verbindungen 24
1. Vergleich der katalytischen Wirkung bei $KMnO_4$- und $MnCl_2$-Zusatz 25
2. Vergleichende Versuche mit Oxalsäure 27

III. Beschleunigende Wirkung von Mn^{III}- Verbindungen . . . 29

IV. Reaktionshemmende Einwirkung von Fe^{II}- und Fe^{III}-Salzen . 30
a) $FeCl_3$- Wirkung 30
b) $FeSO_4$-Wirkung 31
c) $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$ 32
d) $CuSO_4$-Wirkung 32
e) $FeCl_3$ im N_2-Strom 33
f) $FeCl_3$ bei Gegenwart von $K_3Mn(C_2O_4)_3 \cdot 3\ H_2O$ 33
g) $K_3Fe(CN)_6$ bei Gegenwart von $K_3Mn(C_2O_4)_3 \cdot 3\ H_2O$ . . 33
h) $K_3Fe(CN)_6$ bei Gegenwart von $K_3Mn(CN)_6$ 34

V. Über die Bildung von H_2O_2 bei der Reaktion von Permanganat mit Oxalsäure 35
a) Reaktionsdauer 36
b) Temperatur 36
c) Permanganat-Menge 37

VI. Diskussion der Versuchsergebnisse 41

B. Über Zink-Chromate.

Seite

Einführung 51

I. Über das bei der Umsetzung von Zink-Salz-Lösungen mit Natrium-Chromat entstehende basische Zink-Chromat . . . 55

a) Fällungen in der Siedehitze 55

b) Fällungen bei 0° und bei gewöhnlicher Temperatur . . 57

c) Über die durch Hydrolyse bei höherer Temperatur entstehenden basischen Zink-Chromate 59

II. Über Veränderungen der Präparate bei anhaltendem Kochen 62

III. Zink-Chromate aus Lösungen von ZnO in wässriger CrO_3 66

a) $ZnCrO_4 \cdot H_2O$ 66

b) $2\,ZnO \cdot CrO_3 \cdot x\,H_2O$ 67

Erste Darstellungsmethode 67

Zweite Darstellungsmethode 68

c) Präparate wechselnder Zusammensetzung 68

Zusammenfassung 70

A.

Über Mangan-Katalyse bei der Einwirkung von Natrium-Oxalat auf Quecksilber (II)-Chlorid.

Einleitung.

Es ist bekannt, daß das Formiat-Ion in neutraler oder auch schwach alkalischer Lösung $HgCl_2$ zu HgCl reduziert. Diese Reaktion kann neben anderen zum analytischen Nachweis von Formiat Verwendung finden. Im Gegensatz dazu gibt das Oxalat-Ion mit $HgCl_2$ keine Reaktion. Es wurde nun beobachtet, daß das Manganoxalat als einziges Oxalat imstande ist das $HgCl_2$ ebenfalls zu reduzieren. Bei der Reaktion entsteht neben HgCl je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger Hg. Die Reaktion kann also in zwei Stufen verlaufen. Wie die nachstehenden Versuche zeigen, entspricht den reduzierten $HgCl_2$ eine größere Menge an oxydiertem C_2O_4''; dies ist vor allem auf die Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft bei dieser Reaktion zurückzuführen. Kocht man beispielsweise 0,2632 g MnC_2O_4 eine Stunde am Rückflußkühler in wässriger Suspension mit 0,5 g $HgCl_2$, so erhält man nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen Niederschlag, der aus Hg+HgCl besteht. Man bestimmt nun durch Titration dieses Niederschlags mit $^n/_{10}$ J-Lösung den Reduktionswert in $^n/_{10}$ ccm. Andererseits titriert man im Filtrat mit $^n/_{10}$ Permanganat das noch vorhandene C_2O_4'' und bringt diese durch Titration ermittelte Zahl von dem ursprünglich vorhandenen C_2O_4'', ausgedrückt in $^n/_{10}$ ccm, in Abzug. Die Zahl der J-Titration müßte mit dem als Differenz erhaltenen Permanganat-Oxalat-Wert übereinstimmen, wenn diese Reaktion ohne Einfluß anderer Faktoren, z. B. des Luftsauerstoffs, verlaufen würde. Tatsächlich findet man, daß beispielsweise 15,8 ccm $^n/_{10}$ J-Lösung 20,9 ccm $^n/_{10}$ Permanganat entspricht, d. h. es ist wesentlich mehr C_2O_4'' zu CO_2 oxydiert, als $HgCl_2$ zu HgCl bezw. Hg, reduziert worden. Es lag nahe, die spezifische Einwirkung des Manganoxalates auf $HgCl_2$ als eine durch Manganverbindungen katalytisch beeinflußte Reaktion des C_2O_4-Ions anzusehen. Die weiteren Versuche hatten daher zum Ziel, diese Mangan-Katalyse der Reaktion zwischen Oxalat-Ion und $HgCl_2$ aufzuklären.

I. Einwirkung von Na-Oxalat auf Hg(2)-Chlorid.

Für die nachfolgenden Versuche wurden folgende Lösungen in Anwendung gebracht:

5,00 % ige $HgCl_2$-Lösung
$^1/_{10}$-normale $Na_2C_2O_4$-Lösung
$^1/_{50}$-molare $MnCl_2$-Lösung[1]).

Die Reaktionsgleichung:

$$2\ HgCl_2 + Na_2C_2O_4 = 2\ HgCl + 2\ NaCl + 2\ CO_2$$

erfordert für die Reduktion von 1 Mol $HgCl_2$ zu HgCl $^1/_2$ Mol $Na_2C_2O_4$. Bei den Versuchen wurde gegenüber dieser Gleichung ein 100 %iger Überschuß von Natriumoxalat in Anwendung gebracht, sodaß theoretisch auch die Reaktionsgleichung:

$$HgCl_2 + Na_2C_2O_4 = Hg + 2\ NaCl + 2\ CO_2$$

möglich wäre. Es wurde also stets auf 1 Mol $HgCl_2$ 1 Mol $Na_2C_2O_4$ verwendet. Bei den Versuchen wurde stets zu 50,0 ccm $^n/_{10}$ $Na_2C_2O_4$-Lösung 13,6 ccm der 5 %igen $HgCl_2$-Lösung zugegeben.

Die ersten Versuche, ob tatsächlich die fragliche Reaktion durch geringe Mengen Mn(2)-Salz katalytisch beschleunigt werde, ergaben die Richtigkeit dieser Annahme. Es zeigte sich, daß die Versuche im Dunkeln durchgeführt werden müssen, da im Lichte das Lösungsgemisch als E d e r'sche Lösung in Reaktion tritt. Bei der E d e r'schen Lösung tritt bekanntlich unter dem Einfluß des Lichtes eine allmähliche Reduktion von $HgCl_2$ zu HgCl durch Alkalioxalat ein. Die nachfolgenden Versuchsergebnisse werden wiederum in $^n/_{10}$ ccm J-Lösung für ausgeschiedenes HgCl+Hg angegeben und in $^n/_{10}$ ccm Permanganat-Lösung für das zu CO_2 oxydierte C_2O_4'', weil diese Zahlen unmittelbar vergleichbar sind.

1. Versuch. 50,0 ccm $^n/_{10}$ $Na_2C_2O_4$, 13,60 ccm $HgCl_2$ 5 %, 1,0 ccm $^m/_{50}$ $MnCl_2$ werden 10 Minuten am Rückflußkühler bei Tageslicht gekocht.

Umgesetztes $C_2O_4'' =$ 8,9 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$
Reduziertes $HgCl_2 =$ 8,6 ccm $^n/_{10}$ J.

[1]) Analyse der $MnCl_2$-Lösung: 20,0 ccm enthalten 1) 22,4, 2) 22,2, im Mittel 22,3 mg, daher: 1,0 ccm enthält 1,12 mg (theoretischer Wert 1,10 mg).

2. Versuch. Wie Versuch 1, jedoch ohne $MnCl_2$.
Oxydiertes C_2O_4'' = 4,5 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$ = 3,8 ccm $^n/_{10}$

3. Versuch. Prüfung der Lichtwirkung.
Das Reaktionsgemisch wird ohne Mn-Zusatz eine Stunde im Tageslicht gekocht.
Oxydiertes C_2O_4'' = 16,9 ccm $^n/_{10}$.
Reduziertes $HgCl_2$ = 13,5 ccm $^n/_{10}$

4. Versuch. Im Dunkeln ohne Mn eine Stunde gekocht.
Oxydiertes C_2O_4'' = 2,5 ccm $^n/_{10}$.
Reduziertes $HgCl_2$ = 1,3 ccm $^n/_{10}$

5. Versuch. Wie Versuch 4, jedoch 16 Stunden gekocht.
Oxydiertes C_2O_4'' = 6,0 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$ = 2,9 ccm $^n/_{10}$

6. Versuch. Das Reaktionsgemisch 1 Stunde im Dunkeln unter Zusatz von 1,0 ccm $^m/_{50}$ $MnCl_2$-Lösung gekocht.

	I	II
Oxydiertes C_2O_4'' =	23,2	26,0 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$ =	20,7	22,1 ccm $^n/_{10}$

7. Versuch. Wie Versuch 6, jedoch 16 Stunden gekocht.
Oxydiertes C_2O_4'' = 31,5 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$ = 17,2 ccm $^n/_{10}$

Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen, daß die Reaktion zwischen $Na_2C_2O_4$ und $HgCl_2$ tatsächlich durch $MnCl_2$-Zusatz stark beschleunigt wird. Mit Mn erhält man ungefähr den 10-fachen Umsatz gegenüber dem ohne Mn. Es ist unbedingt erforderlich das Licht auszuschließen, um vergleichbare Resultate zu bekommen. Bemerkenswert ist, daß auch bei sehr langem Kochen (16 Stunden) die Reaktion noch nicht quantitativ verläuft in der Weise, daß sämtliches $HgCl_2$ reduziert würde.

Es wurden nun zunächst die einzelnen Bedingungen der Reaktion gesondert geprüft.

1. Einfluß der $MnCl_2$-Konzentration.

Bei diesen Versuchen wurde die Reaktionslösung (50,0 ccm $^n/_{10}$ $Na_2C_2O_4$, 13,6 ccm $HgCl_2$ 5 %ig) je eine Stunde im Dunkeln unter Zusatz wechselnder Mengen von $^1/_{50}$-molarer $MnCl_2$-Lösung gekocht. Dann wurde der Versuch abgebrochen, mit HCl angesäuert, vom Niederschlag (HgCl plus wenig Hg) abfiltriert und im Filtrat das noch vorhandene C_2O_4'' mit Permanganat titriert. Der abfiltrierte Niederschlag wurde quantitativ in einen Erlenmeyer gespült, mit $^n/_{10}$ Jod-Lösung im Überschuß versetzt und das überschüssige Jod zurücktitriert, nachdem der ganze Niederschlag durch den Jod-Zusatz in Lösung gebracht war. Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der Reaktion von der Menge zugesetzter $MnCl_2$-Lösung.

Tabelle 1

(dazu Kurve 1)

ccm $MnCl_2$ $^m/_{50}$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	2,5	1,3
0,5	16,4	12,3
1,0	26,0	22,1
2,0	22,7	18,4
4,0	17,0	13,3
8,0	9,9	—

Wie man sieht, liegt das Optimum des Umsatzes beim Zusatz von 1,0 ccm $^m/_{50}$ $MnCl_2$-Lösung. Kurve 1 gibt die graphische Darstellung dieses überraschenden Versuchsergebnisses.

Zur Sicherstellung wurde eine weitere Versuchsreihe angesetzt in derselben Weise wie für die Tabelle 1. Die Kochdauer betrug jedoch nur 30 Minuten statt 1 Stunde. Der Gesamtverlauf bestätigt das Ergebnis der ersten Versuchsreihe.

Tabelle 2

ccm $MnCl_2$ $^m/_{50}$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	2,4	—
0,5	13,5	10,7
1,0	24,3	20,2
2,0	18,5	14,1
4,0	—	12,5

Später wurde eine weitere Kontrolle dieses Kurvenverlaufes durchgeführt in einer anderen Versuchsapparatur. Dadurch erklären sich die differierenden Werte gegenüber Tabelle 1 und 2. Für die vorliegende Frage sind jedoch die absoluten Werte nicht maßgeblich, da der relative Verlauf der Kurve erneut bestätigt wurde, nämlich daß wiederum bei Zugabe von 1,0 ccm $MnCl_2$-Lösung das Optimum der Reaktion liegt.

Tabelle 3

(1 Stunde im Dunkeln gekocht)

ccm $MnCl_2$ $^m/_{50}$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	1,0	0,9
1,0	18,7	15,4
2,0	14,6	12,3
4,0	5,1	4,5

2. Einfluß der Reaktionsdauer.

Bei den Vorversuchen hatte sich ergeben, daß die Reaktion auch bei langer Zeitdauer nicht quantitativ ist, trotz des vorhandenen Überschusses an C_2O_4''. Die folgende Tabelle gibt ein Bild über die Abhängigkeit des Umsatzes von der Versuchsdauer. Sämtliche Versuche wurden mit der Standardlösung (50,0 ccm $Na_2C_2O_4$ $^n/_{10}$ plus 13,6 ccm $HgCl_2$ 5 %) unter Zugabe von 1,0 ccm $MnCl_2$ $^m/_{50}$ im Dunkeln durchgeführt. Die angegebenen Zeiten bezeichnen die jeweilige Kochdauer. Es sei noch bemerkt, daß durch Ansäuern die Reaktion sofort unterbrochen wird.

Tabelle 4

(hiezu Kurve 2)

Kochdauer (Minuten)	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
5	5,8	5,7
10	10,0	9,0
15	14,0	11,8
20	19,0	14,4
25	23,6	18,3
30	24,3	20,2
45	25,5	21,6
60	26,1	22,1
960	31,5	17,2

Die Kurve 2 zeigt ebenso wie die Tabelle 4, daß die in Reaktion getretene Menge in den ersten 25 Minuten nahezu proportional der Zeit ansteigt; daraufhin tritt eine außerordentliche Verzögerung ein, sodaß die Kurve einen deutlichen Knick aufweist. Bei der Reaktion ändert sich natürlich auch, wie später noch gezeigt werden wird, die Acidität, außerdem verschieben sich natürlich die Konzentrationsverhältnisse. Aus diesen Faktoren heraus dürfte der Knick in der Kurve seine Erklärung finden; in jedem Falle aber bleibt merkwürdig, daß das Abklingen der Reaktion nicht stetiger verläuft.

3. Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde das Reaktionsgemisch stets zum Sieden erhitzt. Die nachfolgende Tabelle gibt die Abhängigkeit der Reaktion von der Versuchstemperatur. Die Versuche wurden stets bei einer Stunde Kochdauer mit dem Standardgemisch unter Zusatz von 1,0 ccm $MnCl_2$ $^m/_{50}$ im Dunkeln durchgeführt.

Tabelle 5
(hiezu Kurve 3)

	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
Auf dem Drahtnetz erhitzt	21,6	17,4
Im Wasserbad von 100°	16,2	—
„ „ „ 90°	13,8	11,2
„ „ „ 80°	5,7	3,4
„ „ „ 70°	0,0	0,0

Die Reaktion ist stark temperaturabhängig und zwar, wie Kurve 3 zeigt, nahezu linear. Bei 70° findet kein Umsatz mehr statt.

4. Abhängigkeit vom Mol-Verhältnis $Na_2C_2O_4 : HgCl_2$.

Es wurden drei Versuche angesetzt mit wechselnder Menge $HgCl_2$ bei gleichbleibender Menge (50 ccm $^n/_{10}$) $N_2C_2O_4$-Lösung.

Tabelle 6

Zugesetztes		Molverhältnis	Umgesetzt (ccm $^n/_{10}$)	
$HgCl_2$ ccm 5,0 %	$Na_2C_2O_4$ ccm $^n/_{10}$	$HgCl_2$: $Na_2C_2O_4$	C_2O_4	$HgCl_2$
I. 6,8	50,0	1,0 : 2,0	17,8	14,1
II. 13,6	50,0	1,0 : 1,0	24,3	20,2
III. 27,2	50,0	1,0 : 0,5	36,3	29,5

Mit steigendem Verhältnis $Na_2C_2O_4 : HgCl_2$ steigt der prozentuale Anteil des Umgesetzten, während absolut, wie zu erwarten, der Umsatz bei III (größte vorhandene $HgCl_2$-Menge) am stärksten ist.

5. Abhängigkeit von der Acidität.

Das Standardgemisch reagiert gegen Lackmus stark sauer, während nach Beendigung des Versuchs praktisch neutrale Reaktion vorliegt. Dies ist nicht verwunderlich, da ja in der Reaktion ein großer Teil des sauer reagierenden $HgCl_2$ als solches verschwindet. Der verbleibende Rest bildet mit dem nun stark im Überschuß befindlichen $Na_2C_2O_4$ offenbar neutral reagierende Komplexverbindungen, in der Art wie sie Kohlschütter[2]) beschrieben hat. Dieselbe Komplexbildung muß übrigens auch zur Erklärung der Tatsache, daß $HgCl_2$-Lösung durch $Na_2C_2O_4$ nicht gefällt wird, herangezogen werden, denn $HgNO_3$-Lösung gibt mit $Na_2C_2O_4$ ohne weiteres einen Niederschlag von schwer löslichem Quecksilber(II)-Oxalat.

Die nachfolgende Tabelle bringt die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Zusatz verschiedener Mengen $^n/_{20}$ HCl.

Tabelle 7
(hiezu Kurve 4)

Zugesetzte HCl ccm $^n/_{20}$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	24,2	21,5
2,0	21,4	20,5
4,0	18,7	17,6
6,0	17,9	17,2
8,0	14,5	12,4

[2]) Ber. 35 (1902), 488.

Tabelle und Kurve zeigen deutlich, daß die umgesetzte Menge mit steigendem Zusatz von HCl sich stark verringert.

Umgekehrt war zu erwarten, daß die umgesetzte Menge bei Zusatz von NaOH zunehmen würde. Es wurde wiederum der Standardversuch, diesmal jedoch unter Zugabe wechselnder Mengen $^n/_{20}$ NaOH durgeführt (mit 1,0 ccm $MnCl_2$ $^m/_{50}$ im Dunkeln eine Stunde gekocht). Man gelangt bei Zusatz von 2,8 ccm $^n/_{20}$ NaOH zu einer quantitativen Reduktion des $HgCl_2$; im Filtrat vom ausgeschiedenen HgCl + Hg ist mit H_5S kein Hg mehr nachzuweisen. Wäre das ganze $HgCl_2$ nur bis zu HgCl reduziert worden, so könnte maximal 25,0 ccm $^n/_{10}$ J-Lösung verbraucht werden. Tatsächlich war aber beim quantitativen Umsatz, wie aus der Tabelle 8 ersichtlich ist, 0,6 ccm $^n/_{10}$ J-Lösung mehr für die Wiederauflösung des Niederschlages notwendig. Der Niederschlag enthielt also offenbar etwas Hg, aber nur in geringer Menge. Sehr merkwürdig ist der weitere Verlauf bei Zusatz wachsender Mengen NaOH, insofern die umgesetzte Menge stark abfällt. Tabelle 8 bringt die gefundenen Zahlen, Kurve 5 das entsprechende Bild.

Tabelle 8

(hiezu Kurve 5)

Zugesetztes NaOH ccm $^n/_{20}$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	26,12	20,1
1,4	26,9	—
2,8	27,6	25,6
4,3	22,2	18,4
5,7	20,1	17,4
7,0	17,2	14,8

Es ergibt sich also, daß die Reaktion von dem Anfangs-p_H der Lösung abhängig ist. Das Optimum, in diesem Falle quantitative Reduktion des $HgCl_2$, liegt bei einem Zusatz von 2,8 ccm $^n/_{20}$ NaOH zu verwendeten Standard-Lösung.

Schließlich wurde nach der sauren Seite die Aciditätsabhängigkeit noch in anderer Weise geprüft, indem der Umsatz bei Verwendung wechselnder Mengen $^n/_{10}$ $Na_2C_2O_4$ und $H_2C_2O_4$ verfolgt wurde. Die nachfolgende Tabelle 9 ergibt dieAnalogie zu der Versuchsreihe mit Zusatz von HCl: Verringerung des Umsatzes bei steigender Acidität der Reaktionslösung.

Tabelle 9

Die Reaktionslösung enthält		Umgesetzt wurden	
$Na_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4$	C_2O_4''	$HgCl_2$
ccm $^n/_{10}$	ccm $^n/_{10}$	ccm $^n/_{10}$	ccm $^n/_{10}$
50,0	0,0	26,1	20,1
40,0	10,0	16,8	13,5
30,0	20,0	6,3	5,4
25,0	25,0	5,0	3,6
20,0	30,0	3,6	3,0
10,0	40,0	1,4	1,2
0,0	50,0	1,1	1,0

6. Einfluß der Gasphase auf die Reaktion.

Bei den bisherigen Versuchen war stets über der reagierenden Lösung als Gas Luft vorhanden. Sämtliche Versuche zeigen nun, daß die oxydierte Menge C_2O_4'' unter den verschiedensten Versuchsbedingungen stets größer ist, als der Reduktionswert des HgCl + Hg-Niederschlages. Die nächstliegende Erklärung hiefür ist, daß der Sauerstoff der Luft an der Oxydation des C_2O_4-Ions sich beteiligt, wobei vielleicht das Mn als Sauerstoff-Überträger wirkt. Es wurden daher, um die Auswirkung der Gasphase auf die Reaktion festzustellen, Parallel-Versuche unter Luft, Kohlensäure und Sauerstoff durchgeführt. Die nachfolgende Tabelle 10 gibt zunächst die erhaltenen Werte für die Standard-Mischung ohne $MnCl_2$-Zusatz (1 Stunde im Dunkeln gekocht).

Tabelle 10

	Unter Luft	Unter CO_2	Unter O_2	
C_2O_4''	2,5	2,3	1,9	ccm $^n/_{10}$
$Hg^{..}$	1,3	2,3	0,5	ccm $^n/_{10}$

Die nächste Tabelle bringt genau dieselben Versuche, jedoch bei Zusatz von 1,0 ccm $^m/_{50}$ $MnCl_2$-Lösung.

Tabelle 11

	Unter Luft	Unter CO_2	Unter O_2	
C_2O_4''	23,2	13,8	22,3	ccm $^n/_{10}$
$Hg^{..}$	20,7	13,8	20,5	ccm $^n/_{10}$

Das wesentlichste Ergebnis im Hinblick auf die früheren Versuche ist, daß bei Luftausschluß, d. h. unter CO_2, die Werte für umgesetztes C_2O_4'' und $Hg^{\cdot\cdot}$ innerhalb der Versuchsfehler gleich sind. Damit ist erwiesen, daß die höheren C_2O_4''-Zahlen gegenüber den $Hg^{\cdot\cdot}$-Zahlen durch die oxydierende Wirkung der Luft bedingt sind. Bei den Versuchen ohne Mn-Zusatz ergibt sich, daß bezüglich der $Hg^{\cdot\cdot}$-Werte eine gewisse Sauerstoffhemmung auftritt. Sehr viel deutlicher ist bei den Versuchen mit $MnCl_2$ als Katalysator die stark hemmende Wirkung des Kohlendioxyds.

Erwähnt sei noch ein Dauerversuch unter CO_2: Standard-Lösung ohne Mn-Zusatz 16 Stunden am Rückflußkühler im Dunkeln gekocht ergab

Oxydiertes C_2O_4'' = 3,13 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$ = 3,12 ccm $^n/_{10}$

Auch bei diesem Versuch ist die geforderte Übereinstimmung der beiden Werte ausgezeichnet.

7. Verschiedenes.

Im Folgenden werden einige Versuche beschrieben, die der Feststellung dienen sollten, warum die Reaktion zwischen $HgCl_2$ und $Na_2C_2O_4$ trotz des vorhandenen $Na_2C_2O_4$-Überschusses nicht bis zur quantitativen Reduktion von $HgCl_2$ führen.

Nach einstündigem Kochen der Reaktionslösung ist die Reaktion, wie aus der Tabelle über die zeitliche Abhängigkeit (Tabelle 4) hervorgeht, praktisch zu Ende. In der Endlösung ist das Mol-Verhältnis $C_2O_4'':HgCl_2$ wesentlich größer als vor Beginn der Reaktion. Die Standardlösung ist so gewählt, daß auf 1 Mol $HgCl_2$ 1 Mol $Na_2C_2O_4$ kommt. Der Umsatz nach einstündiger Kochdauer schwankt innerhalb gewisser Grenzen und ist abhängig von der Versuchsapparatur, besonders von der Art des Erhitzens. Die C_2O_4''-Zahl, die dem oxydierten C_2O_4'' entspricht, ist stets höher als die J-Zahl für das reduzierte $HgCl_2$ wegen der gleichzeitig in Erscheinung tretenden Oxydation durch den Luftsauerstoff; die beiden Zahlen werden gleich, wie aus den früheren Versuchen hervorgeht, wenn unter CO_2 gekocht wird. Anfänglich wurde die Umsetzung in einem einfachen Rundkolben durchgeführt, der auf dem Drahtnetz mit der Flamme zum ständigen Sieden erhitzt wurde. Bei späteren Versuchen

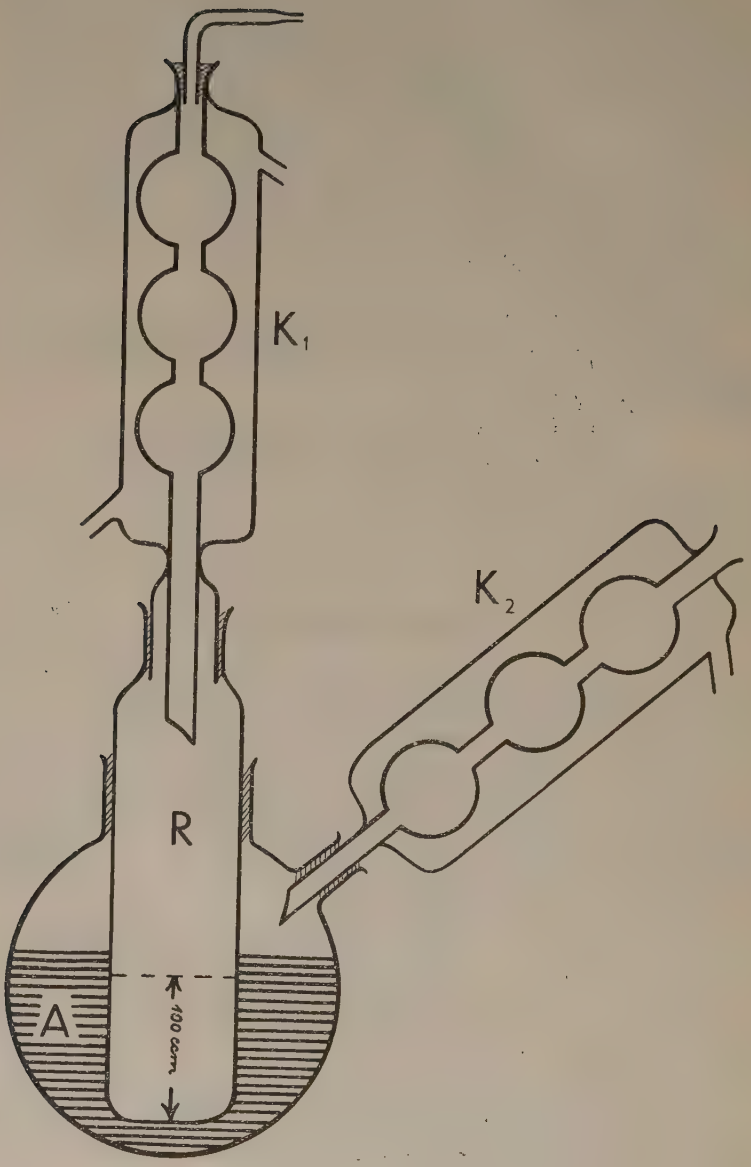


Fig. 1

fand die nebenstehend gezeichnete Apparatur Verwendung, um eine Überhitzung an den Gefäßwänden tunlichst auszuschließen.

Der Rundkolben A war mit $CaCl_2$-Lösung vom Siedepunkt 110° gefüllt. In diese Badflüssigkeit tauchte das Reaktionsgefäß R. Die beiden Gefäße waren mit Rückflußkühlern K_1 und K_2 ausgestattet. Das Reaktionsgefäß R wurde erst eingesetzt, nachdem die Lösung in A zum Sieden erhitzt war. Beim Anheizen war A durch einen gewöhnlichen Gummistopfen an Stelle des Reaktionsgefäßes verschlossen.

Es wurde zunächst festgestellt, wie weit die Reaktion bei einstündigem Kochen verläuft, wenn der durch einstündiges Kochen umgesetzten Standard-Lösung erneut $Na_2C_2O_4$ und $HgCl_2$ nach Maßgabe der beim ersten Kochen erfolgten Umsetzung zugefügt wurde. Zwei Vorversuche in der für die nachfolgenden Versuche verwendeten Apparatur hatten nach 1stündigem Kochen ergeben:

	1. Versuch	2. Versuch	Mittel	
Oxydiertes C_2O_4''	24,4	24,1	24,25	ccm n/10
Reduziertes $HgCl_2$	21,9	21,1	21,50	ccm n/10

Bei einem dritten Versuch wurde für das abfiltrierte (HgCl + Hg) gefunden: 21,4 ccm n/10.

In das Filtrat wurde nunmehr die 24,3 ccm n/10 entsprechende Menge $Na_2C_2O_4$ fest zugegeben und ebenso die 21,5 ccm n/10 entsprechende Menge $HgCl_2$. Hierbei wurde die geringe Menge des entstandenen Hg vernachlässigt, sodaß also auf ein verbrauchtes Gramm-Atom Jod ein Gramm-Molekül $HgCl_2$ kommt. Bei der zweiten Umsetzung nach einstündiger Kochdauer im Dunkeln wurde gefunden:

Oxydiertes C_2O_4'' = 10,5 ccm n/10
Reduziertes $HgCl_2$ = 8,7 ccm n/10

Eine Wiederholung des Versuches, bei der das abfiltrierte HgCl nicht ausgewaschen wurde, um die Gesamtflüssigkeit nicht zu vermehren, ergab für die zweite Titration:

Oxydiertes C_2O_4'' = 11,7 ccm n/10
Reduziertes $HgCl_2$ = 11,0 ccm n/10

Es erschien zweckmäßig, bei diesen Versuchen mit der doppelten Standard-Menge zu arbeiten. 100 ccm n/10 $Na_2C_2O_4$ + 27,2 ccm 5,0 %iger $HgCl_2$-Lösung wurden unter Zusatz von 2,0 ccm m/50 $MnCl_2$-Lösung 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht.

Oxydiertes C_2O_4'' = 35,4 ccm n/10
Reduziertes $HgCl_2$ = 30,8 ccm n/10

In einem neuen Versuch wurde mit denselben Mengen gearbeitet. Nach einer Stunde wurde filtriert, das Filtrat auf 150 ccm aufgefüllt, das ausgeschiedene HgCl jodometrisch bestimmt und ebenso in einem aliquoten Teil des Filtrates das noch vorhandene C_2O_4'' titriert. Im Ganzen wurden umgesetzt:

C_2O_4'' = 33,9 ccm $^n/_{10}$
$HgCl_2$ = 29,8 ccm $^n/_{10}$

75 ccm des Filtrats wurden erneut eine Stunde gekocht unter Zusatz der 16,95 ccm $^n/_{10}$ entsprechenden Menge festen $N_2C_2O_4$ (0,1134 g) und der 14,90 ccm $^n/_{10}$ entsprechenden Menge $HgCl_2$ (0,4045 g). Beim zweiten Umsatz wurde gefunden:

Oxydiertes C_2O_4'' = 11,1 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$ = 9,7 ccm $^n/_{10}$

gegenüber 16,9 bezw. 14,9 ccm bei der ersten Umsetzung dieses Versuches.

Ein Parallelversuch ergab:

	1. Titration	2. Titration
Oxydiertes C_2O_4'' . . .	16,5 ccm $^n/_{10}$	7,2 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$ . . .	14,4 ccm $^n/_{10}$	6,2 ccm $^n/_{10}$

Dieses Resultat, daß die zweite Umsetzung hinsichtlich der Menge des Umgesetzten stark hinter der ersten zurückbleibt, wurde durch einen dritten Versuch bestätigt, bei dem die abfiltrierte Lösung auf 250 ccm aufgefüllt wurde, von denen dann bei der zweiten Reaktion 125 ccm verkocht wurden. Bei der Titration 1 wurde gefunden für umgesetztes C_2O_4'' 29,4 ccm $^n/_{10}$, also die Hälfte = 14,7 gegenüber 7,6 ccm $^n/_{10}$ bei der zweiten Titration.

Auch der Zusatz einer kleinen Menge HgCl als Bodenkörper zum Filtrat (genau abgewogen) änderte das Ergebnis der sehr viel geringeren Umsetzung beim Kochen nicht.

Vergleichszahlen:		1. Versuch (doppelte Standardmenge)	2. Versuch (einfache Standardmenge)
1. Titration:	oxyd. C_2O_4''	19,2 ccm $^n/_{10}$	24,0 ccm $^n/_{10}$ [3])
	red. $HgCl_2$	17,8 ccm $^n/_{10}$	
2. Titration:	oxyd. C_2O_4''	11,5 ccm $^n/_{10}$	10,7 ccm $^n/_{10}$
	red. $HgCl_2$	10,1 ccm $^n/_{10}$	

[3]) Mittelwert aus früheren Versuchen.

Ein wesentlich anderes Ergebnis erhält man dagegen, wenn man, ohne zu filtrieren, erneut das bei der ersten Kochung umgesetzte $Na_2C_2O_4$ und $HgCl_2$ in fester Form zugibt und dann erneut kocht. Die Menge, die beim zweiten Male zugegeben wird, entspricht nicht genau dem im Einzelfalle umgesetzten, da ja in diesem Falle eine Bestimmung des bei der ersten Kochung Umgesetzten nicht möglich ist. Die zugesetzte Menge wurde im vorliegendem Falle so gewählt, daß sie dem Mittel aus verschiedenen analog durchgeführten Standard-Versuchen entsprach. Nach der ersten Kochung wurde daher, ohne zu filtrieren, die 24,6 ccm $^n/_{10}$ entsprechende Menge $Na_2C_2O_4$ und ebenso die 21,9 ccm $^n/_{10}$ J-Lösung entsprechende Menge $HgCl_2$ zugesetzt. Bei zwei Versuchen wurden nach erneutem einstündigem Kochen gefunden:

	I	II
Oxydiertes C_2O_4''	= 26,6	25,1 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$	= 18,8	18,9 ccm $^n/_{10}$

Wie man sieht, ist im vorligenden Falle der zweite Umsatz fast ebenso groß wie beim ersten Kochen der Standard-Lösung. Es lag die Vermutung nahe, daß beim Abfiltrieren des HgCl das als Katalysator zugesetzte $MnCl_2$ teilweise mit entfernt wird, wodurch die in den vorhergehenden Versuchen gezeigte Verringerung des zweiten Umsatzes ihre Erklärung finden würde. Ein weiterer Versuch mit doppelter Standard-Lösung bestätigte diese Annahme. Es wurde dabei vom HgCl abfiltriert, das Filtrat zu 150 ccm aufgefüllt und davon 75 ccm unter Ersatz der umgesetzten $Na_2C_2O_4$- und $HgCl_2$-Menge und nach Zugabe von 1 ccm $MnCl_2$ erneut 1 Strunde zum Sieden erhitzt.

Umsatz beim ersten Kochen:	C_2O_4''	= 13,8 ccm $^n/_{10}$ [4])
	$Hg^{\cdot\cdot}$	= 11,6 ccm $^n/_{10}$
beim zweiten Kochen:	C_2O_4''	= 14,0 ccm $^n/_{10}$
	HgCl	= 10,3 ccm $^n/_{10}$

Beim erneuten Zusatz von 1 ccm $MnCl_2$-Lösung erreicht man also bei der zweiten Kochung einen nahezu ebenso großen Umsatz wie bei der ersten.

[4]) Die für das erste Kochen angegebenen Zahlen sind die Hälfte des experimentell gefundenen, damit sie mit den Zahlen der zweiten Kochung vergleichbar sind.

Im Hinblick auf die obigen Versuche, bei denen mehrfach bei der zweiten Kochung infolge Auswaschens des ersten Niederschlages eine gewisse Verdünnung der Standard-Lösung sich ergab, wurde in einem Versuch geprüft, wie diese Verdünnung sich auswirkt. Der Standardversuch wurde 1 : 1 mit Wasser verdünnt (Zugabe von 64,6 ccm H_2O). Umgesetzt:

$$C_2O_4'' = 19{,}4 \text{ ccm } ^n/_{10}$$
$$HgCl_2 = 15{,}3 \text{ ccm } ^n/_{10}$$

Die Verdünnung bewirkt eine Herabminderung des Umsatzes. Dies ist ohne Weiteres zu erwarten, da ja auch der prozentuale Gehalt an katalytisch wirksamen $MnCl_2$ auf die Hälfte herabgesetzt wird.

8. Versuche mit anderen Katalysatoren.

Es lag nahe anzunehmen, daß außer Mn^{II}-Salz noch andere Metallsalze die Reaktion zwischen $HgCl_2$ und $Na_2C_2O_4$ katalytisch beschleunigen. Zur Prüfung dieser Frage wurde zunächst Fe^{II}-Salz als Katalysator der Reaktion untersucht. Dabei fand eine $^1/_{50}$-molare Lösung von Fe^{II}-Chlorid Verwendung. Der Standard-Versuch ohne Katalysatorzusatz hatte unter den üblichen Versuchsbedingungen ergeben:

Oxydiertes C_2O_4'' = 2,5 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$ = 1,3 ccm $^n/_{10}$

Mit Zusatz von 1,0 ccm $MnCl_2$-Lösung dagegen:

Oxydiertes C_2O_4'' = 26,0 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$ = 22,1 ccm $^n/_{10}$

Die Zugabe von Fe^{II}-Salz ergibt eine mäßige Beschleunigung der Reaktion und zwar wenig anwachsend mit steigender Menge an zugesetztem $FeCl_2$, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 12

ccm $^m/_{50}$ $FeCl_2$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	2,5	1,3
1,0	7,1	4,6
2,0	7,6	—
3,0	7,8	5,3

Bei dieser Versuchsreihe wurde wie stets 1 Stunde im Dunkeln zum Sieden erhitzt. Dabei hatte sich gezeigt, daß bei kurzem Stehen der Reaktionslösung im Dunkeln bereits eine gewisse Trübung derselben durch Ausscheidung von HgCl eintrat, während man eine solche Beobachtung bei der Standard-Mischung mit $MnCl_2$-Zusatz niemals gemacht hatte. Folgende Tabelle gibt ein Bild des langsamen Fortschreitens der Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit. Bei den Versuchen wurde stets 1,0 ccm $^m/_{50}$ $FeCl_2$-Lösung zugesetzt.

Tabelle 13

Zeit	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$
10 Minuten	2,8
30 „	3,0
40 „	3,1
60 „	4,0

Versuche mit zahlreichen anderen Metallsalzen hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysatoren ergaben, daß alle diese Metallsalze keine Beschleunigung hervorrufen. Geprüft wurden Salze von Ni, Co, Cu, Pb, Al, Bi, Ce^{III}, As und U. Es muß allerdings gesagt werden, daß diese Prüfung nicht in Reihenversuchen mit wechselnder Menge des zugesetzten Metallsalzes durchgeführt wurden. Es muß daher offen bleiben, ob nicht das eine oder andere Metallsalz bei geeigneter Konzentration katalytisch wirkt. Dies muß besonders im Hinblick darauf gesagt werden, daß die katalytische Wirkung des Mn^{II}-Salzes konzentrationsabhängig ist und die entsprechende Kurve ein klares Maximum der Wirkung zeigt (vgl. Tabelle I und Kurve 1).

II. Über den Einfluß geringer Mengen $KMnO_4$ auf die Reduktionswirkung organischer Verbindungen.

Während der Durchführung dieser Untersuchungen erschien eine Arbeit von F. Oberhauser und W. Hensinger[5]) „Über eine aktivierte Form der Oxalsäure", der 1929 eine weitere Untersuchung „Über das aktive Molekül der Oxalsäure"[6]) von F. Oberhauser und I. Schormüller folgte. Besonders in der ersten Arbeit beschäftigte sich F. Oberhauser ebenfalls mit der Reaktion von $HgCl_2$ mit $Na_2C_2O_4$. Er fand, daß die Reduktion zu HgCl, die normalerweise, wie auch aus meiner Arbeit hervorgeht, nur sehr gering ist, bei Zugabe von 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ bei Verwendung von 30 ccm $^n/_{10}$ $Na_2C_2O_4$ und 5 ccm $HgCl_2$-Lösung (= 0,1080 g Hg) bei 70° rasch und quantitativ verläuft. F. Oberhauser erklärt die durch den Permanganatzusatz bedingte verstärkte reduzierende Wirkung des Oxalats durch die Annahme einer Aktivierung der Oxalsäure, und zwar so, daß, bedingt durch die Permanganat-Wirkung eine reaktionsfähigere Form der Oxalsäure entsteht.

Ausgehend von der hier vorliegenden Untersuchung lag es zunächst nahe, die beiden unabhängig von einander gemachten Befunde, nämlich die starke Beschleunigung der Reaktion zwischen $HgCl_2$ und $Na_2C_2O_4$ durch Mn^{II}-Salz, wie sie im Vorhergehenden näher beschrieben wurde, und die von Oberhauser beschriebene Aktivierung mit Permanganat, die ebenfalls eine erhöhte Reduktionskraft der Oxalsäure bewirkt, als ein und dieselbe Erscheinung aufzufassen. In diesem Falle wäre die Aktivierung Oberhausers nichts anderes als eine Mn^{II}-Salz-Katalyse, bei der die Annahme einer tautomeren aktivierten Form der Oxalsäure durchaus überflüssig ist.

Zunächst wurde die Standard-Lösung (50,0 ccm $^n/_{10}$ $Na_2C_2O_4$ + 13,6 ccm $HgCl_2$, 5 %ig) unter Zusatz von 1,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ 1 Stunde am Rückflußkühler im Dunkeln gekocht. 1 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ entspricht genau dem früher verwendeten 1 ccm $^m/_{50}$ $MnCl_2$ hinsichtlich des Mn-Gehalts.

---

[5]) B. 61 (1928) 521.

[6]) Lieb. Ann. 470 (1929) 111.

Oxydiertes C_2O_4'' = 27,8 ccm $^n/_{10}$
Reduziertes $HgCl_2$ = 25,1 ccm $^n/_{10}$
Im Filtrat ist kein Hg mehr nachweisbar.

1. Vergleich der katalytischen Wirkung bei $KMnO_4$- und $MnCl_2$-Zusatz.

Der letztgenannte Versuch ergab, daß der Standard-Versuch bei Zugabe von $KMnO_4$ gegenüber dem bei $MnCl_2$-Zugabe erhöhten Umsatz erleidet. Das gesamte $HgCl_2$ wird zu HgCl reduziert, während bei Verwendung von $MnCl_2$ nur etwa 20 — 22 ccm $^n/_{10}$ J-Lösung für das reduzierte $HgCl_2$ verbraucht werden. Nebenher geht auch hier, wie die C_2O_4-Zahl erweist, eine Oxydation des C_2O_4'' durch Sauerstoff der Luft. Es sei noch besonders darauf verwiesen, daß offensichtlich die Reaktion mit Permanganat-Zusatz sehr viel rascher verläuft und nach Oberhauser schon bei 70°, während mit $MnCl_2$ bei dieser Temperatur kaum eine Reaktion eintritt.

Nunmehr wurde eine Anzahl qualitativer und quantitativer Versuche über die Einwirkung von Seignette-Salz, Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon auf $HgCl_2$ bezw. $AgNO_3$ durchgeführt, jeweils ohne Zusatz, mit $KMnO_4$-Zusatz und mit $MnCl_2$-Zusatz.

$HgCl_2$ wird beim Kochen durch Weinsäure oder Alkalitartrat nicht reduziert, auch nicht beim Zusatz von $MnCl_2$, dagegen entsteht ein Niederschlag bei Zugabe von $KMnO_4$. Die Reduktionswirkung ist stark, wenn das Permanganat tropfenweise zugegeben wird. Die quantitativen Verhältnisse zeigt nachfolgende Tabelle. Dabei wurden 20,0 ccm einer kaltgesättigten Seignette-Salzlösung mit 20,0 ccm 5,0%iger $HgCl_2$-Lösung unter Zusatz verschiedener Mengen $^n/_{10}$ $KMnO_4$ 20 Minuten im Dunkeln unter Rückfluß gekocht.

Tabelle 14
(hiezu Kurve 6)

Zugesetzt ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	0,9
1,0	10,9
2,0	14,9
3,0	19,1
4,0	20,9

Die nächste Tabelle bringt denselben Versuch mit wechselndem $MnCl_2$-Zusatz.

Tabelle 15

(hiezu Kurve 6)

Zugesetzt ccm $^m/_{50}$ $MnCl_2$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	0,9
1,0	1,8
2,0	1,5
3,0	1,8
4,0	1,8

Bei einem weiteren Versuch wurde 1,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ in der Weise zugegeben, daß alle 2 Minuten 0,1 ccm eingetropft wurden. Auf diese Weise erhält man die stärkste Reduktionswirkung; gefunden für (Hg+HgCl) 33,0 ccm $^n/_{10}$.

Dieser Versuch erklärt auch, daß bei der obigen Versuchsreihe (Tabelle 14) die Reduktionswirkung nicht proportional dem $KMnO_4$-Zusatz ansteigt, insofern offenbar bei Zugabe der gesamten Menge auf einmal ein Teil des Permanganats nicht zur Wirkung kommt.

Handelt es sich um eine Aktivierung, so muß die ganze Reduktionswirkung nach dem $KMnO_4$-Zusatz außerordentlich schnell erfolgen. Tatsächlich ergab ein weiterer Versuch, daß bei einer Kochdauer von nur 5 Minuten unter Verwendung von 1,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ ein genau gleich starker Umsatz wie bei einer Kochdauer von 20 Minuten erreicht wurde. (Gefunden: 10,9 ccm $^n/_{10}$ für reduziertes $HgCl_2$), während bei dem entsprechenden Versuch mit $MnCl_2$ nur 0,3 ccm HgCl+Hg festgestellt wurden gegenüber 1,8 bei einer Kochdauer von 20 Minuten.

Qualitative Vorversuche mit Brenzkatechin ergaben, daß dieses $HgCl_2$ reduziert, auch ohne Zusatz von $MnCl_2$ oder Permanganat. Für die Versuche der folgenden Tabelle wurden 20 ccm 10 %iger Brenzkatechin-Lösung mit 20 ccm 5 %iger $HgCl_2$-Lösung 20 Minuten im Dunkeln gekocht. Der Niederschlag war stets grau von ausgeschiedenem Hg.

Tabelle 16

Zugesetzt ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	3,01
0,5	3,5
1,0	3,8

Im Unterschied zum Tartrat-Gemisch findet hier kaum eine Förderung der Reaktion statt.

Entsprechend wurde bei analogen Versuchen mit Hydrochinon gefunden:

ohne Zusatz von $KMnO_4$ . . . . 1,1 ccm $^n/_{10}$ f. red. $HgCl_2$
mit Zusatz von 1,0 ccm $KMnO_4$. 1,3 ccm $^n/_{10}$ f. red. $HgCl_2$

Versuche mit $AgNO_3$ und Resorcin ergaben ebenfalls nur eine sehr geringe Beschleunigung durch $KMnO_4$-Zusatz.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Versuchen, daß offenbar die Oberhauser'sche Aktivierung der Oxalsäure durch Permanganat mit dem Erfolg der verstärkten Reduktionswirkung auf einem anderen Vorgang beruht als die Beschleunigung der Umsetzung auf rein katalytischem Wege durch $MnCl_2$-Zugabe. Für diese Ansicht sprechen besonders die Tartrat-Versuche, bei denen $MnCl_2$-Zusatz nur eine ganz geringe Steigerung der Reduktionswirkung hervorruft, sehr im Gegensatz zu der starken Auswirkung eines Permanganat-Zusatzes.

2. Vergleichende Versuche mit Oxalsäure.

Wenn man statt $MnCl_2$ als Katalysator $KMnO_4$ verwendet, so ist eine gewisse Acidität der Lösung unerläßlich, sofern man die Ausscheidung von Braunstein verhindern will. Es wurde schon früher gezeigt, daß die Mn^{II}-Salz-Katalyse sehr stark abhängig ist von der Acidität der Lösung, derart, daß unter gleichen Versuchsbedingungen $Na_2C_2O_4$ mit Zusatz von wenig Alkali $HgCl_2$ quantitativ zu HgCl reduziert, während andererseits freie $H_2C_2O_4$ auf $HgCl_2$ auch bei Zusatz von $MnCl_2$ kaum einwirkt. In der folgenden Tabelle wurden wechselnde Mengen $MnCl_2$ einer Lösung von 50,0 ccm $^n/_{10}$ $H_2C_2O_4$ und 13,6 ccm 5,00%iger $HgCl_2$-Lösung zugesetzt und eine Stunde im Dunkeln gekocht, um zu prüfen, ob in saurer Lösung ein verstärkter Mn^{II}-Salz-Zusatz nicht doch noch eine erhebliche Steigerung der

Reduktion hervorbringen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Ebensowenig kommt man zu einem erheblichen Umsatz bei einem Dauerversuch über 16 Stunden.

Tabelle 17

Zugesetzt ccm $^m/_{50}$ $MnCl_2$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	0,9	0,7
1,0	1,1	1,0
4,0	1,5	—
8,0	1,6	1,4
12,0	2,2	—
Dauerversuch:		
1,0	3,3	—

Demgegenüber ergaben sich folgende Werte bei $KMnO_4$-Zusatz:

Tabelle 18

Zugesetzt ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$	Reduziertes $HgCl_2$ ccm $^n/_{10}$
0,0	0,9	0,7
1,0	6,1	5,1
2,0	9,2	7,1
4,0	12,5	—

Einige in völliger Analogie mit den Angaben von F. Oberhauser angestellte Versuche (30 ccm $^n/_{10}$ $Na_2C_2O_4$, 2,96 ccm $HgCl_2$-Lösung 5,00%iger, 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$, 2,5 ccm $^n/_{10}$ HCl) lieferten dasselbe Resultat. Der angegebene Versuch ergab beim Erhitzen auf 70° innerhalb 10 Minuten an der Luft, daß etwa 40% $HgCl_2$ zu HgCl reduziert worden war, während unter CO_2 derselbe Versuch zu einer quantitativen Reduktion zu HgCl führte, durchaus in Übereinstimmung mit den Angaben von F. Oberhauser.

Wurde bei gleichen Versuchsbedingungen das $KMnO_4$ durch $MnCl_2$ ersetzt, so fand keinerlei Umsetzung statt, auch nicht unter CO_2.

III. Beschleunigende Wirkung von Mn^{III}-Verbindungen.

Der Vergleich der verschiedenen Wirksamkeit von $MnCl_2$ und $KMnO_4$ legte die auch schon von F. Oberhauser diskutierte Vermutung nahe, daß der Zwischenstufe des dreiwertigen Mn beim $KMnO_4$-Zusatz besondere Bedeutung zukomme. Es wurden daher Versuche unter Zusatz von $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ und $K_3[Mn(CN)_6]$ angestellt. Die Reaktionslösung (50,0 ccm $^n/_{10}$ $H_2C_2O_4$ + 13,6 ccm $HgCl_2$ 5,00%ig) wurde unter Zusatz wechselnder Mengen $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 15 Minuten gekocht.

Tabelle 19

Zugesetzt ccm $^m/_{50}$ $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$
0,0	0,0
1,0	7,3
2,0	7,7

Eine ähnliche Beschleunigung der Reaktion, die der Größenordnung nach mit den Ergebnissen bei Zusatz von $KMnO_4$ übereinstimmt, bewirkte auch der Zusatz von $K_3[Mn(CN)_6]$.

Tabelle 20

Zugesetzt ccm $^m/_{50}$ $K_3[Mn(CN)_6]$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$
0,0	0,0
1,0	5,7
2,0	6,3
4,0	8,5

IV. Reaktionshemmende Einwirkung von Fe^{II}- und Fe^{III}-Salzen.

Vorversuche zeigten, daß die durch $KMnO_4$-Zusatz in Gang gesetzte Reduktionswirkung von $H_2C_2O_4$ auf $HgCl_2$ durch Zusatz sehr geringer Mengen von Fe^{II}-, Fe^{III}-Verbindungen wieder aufgehoben wird. Auch Cu-Salze zeigen in dieser Richtung eine, wenn auch viel schwächere Einwirkung, dagegen nicht Co- und Zn-Salze.

Die quantitative Durcharbeitung ergab folgendes Bild. Als Standard-Versuchsbedingungen seien angegeben: 50,0 ccm $^n/_{10}$ $H_2C_2O_4$, 13,6 ccm $HgCl_2$ 5,00 %ig, 1,0 bis 4,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ eine Stunde am Rückflußkühler im Dunkeln unter Luft gekocht.

a) $FeCl_3$-Wirkung.

Bei Zugabe wechselnder Mengen $^m/_{10}$ $FeCl_3$-Lösung zum Standard-Versuch mit 1,0 bzw. 2,0 bzw. 4,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ wurden die nachfolgenden Versuchsergebnisse erhalten.

Tabelle 21

bei Zusatz von 1,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$

Zugesetzt ccm $^m/_{10}$ $FeCl_3$	Oxydiertes C_2O_4" ccm $^n/_{10}$
0,0	6,1
0,5	2,1
1,0	1,1
1,5	Spur!
2,0	0,0

Tabelle 22

bei Zusatz von 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$

Zugesetzt ccm $^m/_{10}$ $FeCl_3$	Oxydiertes C_2O_4" ccm $^n/_{10}$
0,0	9,3
0,5	2,0
1,0	1,3
1,5	Spur!
2,0	0,0

Tabelle 23

bei Zusatz von 4,0 ccm $^{n}/_{10}$ $KMnO_4$

Zugesetzt ccm $^{m}/_{10}$ $FeCl_3$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^{n}/_{10}$
0,0	12,5
0,5	7,0
1,0	5,7
1,5	Spur!
2,0	0,0

Bei diesen Versuchen wechselt das Molverhältnis $KMnO_4$: $FeCl_3$ zwischen 1 : 0 und 1 : 2. Offenbar ist aber die Reaktionshemmung unabhängig von diesem Verhältnis, da bei 1,0, 2,0 und 4,0 ccm $^{n}/_{10}$ $KMnO_4$ die vollständige Hemmung stets bei Zusatz von 1,5 ccm $^{n}/_{10}$ $FeCl_3$-Lösung gefunden wurde. Bekanntlich ist die $^{n}/_{10}$ $KMnO_4$-Lösung gleichzeitig eine $^{1}/_{50}$-molare Lösung.

b) $FeSO_4$-Wirkung.

Will man Fe^{II}-Salz hinsichtlich seiner Wirkung auf die Reaktion prüfen, so darf dieses erst zugesetzt werden, nachdem das $KMnO_4$ vollständig entfärbt ist, da sonst das Fe^{II}-Salz in Fe^{III}-Salz übergeht, und damit das Versuchsergebnis für Fe^{III}-Salz Gültigkeit bekommt. Es wurden daher zunächst 50,0 ccm $^{n}/_{10}$ $H_2C_2O_4$ mit 2,0 ccm $^{n}/_{10}$ $KMnO_4$ bis zur Entfärbung erhitzt und dann 13,6 ccm 5%ige $HgCl_2$-Lösung und die unten angegebene Menge $^{m}/_{10}$ $FeSO_4$-Lösung zugesetzt.

Tabelle 24

Zugesetzt ccm $^{m}/_{10}$ $FeSO_4$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^{n}/_{10}$
0,00	2,5
0,25	1,8
0,50	Spur!
1,00	0,0
2,00	0,0

Der Grundversuch mit 0,0 ccm $FeSO_4$ $^{m}/_{10}$ gab hier einen wesentlich geringeren Umsatz an Oxalat, weil $HgCl_2$ zu der $H_2C_2O_4$ zugegeben wurde, nachdem das schon vorher zugesetzte Permanganat entfärbt war. Die reaktionshemmende Wirkung des Fe^{II}-Salzes ist jedoch deutlich.

c) $K_3[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Fe(CN)_6]$.

Bemerkenswert ist, daß, wie nachstehend gezeigt wird, auch das komplex gebundene Fe, wie es im $K_3[Fe(CN)_6]$ vorliegt, reaktionshemmend wirkt, und zwar hier noch stärker als die normalen Fe-Salze. Es wurde wiederum eine $^m/_{10}$ Lösung von $K_3Fe(CN)_6$ verwendet unter Zusatz von 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ zur Lösung. Die vollständige Hemmung der Reaktion tritt hier schon bei Zugabe von 1,0 ccm $K_3Fe(CN)_6$-Lösung ein, während von der $FeCl_3$-Lösung 1,5 ccm zugesetzt werden müssen.

Tabelle 25

Zugesetzt ccm $^m/_{10}$ $K_3Fe(CN)_6$	ccm $^n/_{10}$ Oxydiertes C_2O_4''
0,00	5,9
0,10	2,8
0,25	1,7
0,50	1,3
1,00	Spur!
2,00	0,0

Die Versuchsergebnisse mit $K_4Fe(CN)_6$ sind ganz entsprechend; vollständige Reaktionshemmung tritt ein bei Zugabe von 1,5 ccm $^m/_{10}$ $K_4Fe(CN)_6$-Lösung.

---

d) $CuSO_4$-Wirkung.

Da bei Vorversuchen der Zusatz von $CuSO_4$-Lösung sich als reaktionshemmend erwiesen hatte, wurden damit zwei quantitative Versuche durchgeführt. Mit $^m/_{10}$ $CuSO_4$-Lösung tritt die vollständige Reaktionshemmung bei Zugabe von 3 ccm ein, wie die folgenden Zahlen zeigen.

Tabelle 26

Zugesetzt ccm $^m/_{10}$ $CuSO_4$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$
0,0	5,9
2,0	1,4
3,0	0,0

---

e) $FeCl_3$ im N_2-Strom.

Frühere Versuche hatten ergeben, daß unter Umständen die Zusammensetzung der Gasphase für den Verlauf der Reaktion von Bedeutung ist. Deshalb wurde geprüft, ob die $FeCl_3$-Hemmung auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff eintritt. Es wurde im N_2-Strom gearbeitet und zwar unter Zusatz von 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$-Lösung. Die Reaktionshemmung ist vollständig bei Zugabe von 1,0 ccm $FeCl_3$.

Tabelle 27

Zugesetzt ccm $^m/_{10}$ $FeCl_3$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$
0,00	6,0
0,20	1,5
0,50	0,9
1,00	0,0
2,00	0,0

f) $FeCl_3$ bei Gegenwart von $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

Es war zu erwarten, daß die reaktionshemmende Wirkung von $FeCl_3$ sich auch auswirkt, wenn man zur Ingansetzung der Reaktion statt $KMnO_4$ $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ zusetzt. Der üblichen Lösung wurden jeweils 2,0 ccm $^m/_{50}$ $K_3Mn(C_2O_4)_3$ zugegeben. Bei 1,0 ccm $FeCl_3$-Zusatz ist die Hemmung vollständig.

Tabelle 28

Zugesetzt ccm $^m/_{10}$ $FeCl_3$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$
0,0	7,7
1,0	0,0
2,0	0,0

g) $K_3[Fe(CN)_6]$ bei Gegenwart von $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

Die nachfolgende Tabelle ergibt, daß auch bei $K_3Fe(CN)_6$ der Verlauf der Hemmung ganz entsprechend ist. Bei diesen Versuchen setzt man zweckmäßig einige Tropfen Säure zu.

Tabelle 29

Zugesetzt ccm $^n/_{10}$ $K_3Fe(CN)_6$	Oxydiertes C_2O_4'' ccm $^n/_{10}$
0,00	7,3
0,25	7,2
0,50	5,0
0,75	Spur!
1,00	0,0

h) $K_3[Fe(CN)_6]$ bei Gegenwart von $K_3[Mn(CN)_6]$.

Es wurde nun ein Versuch durchgeführt mit Zusatz von 1,0 ccm $^m/_{50}$ $K_3Mn(CN)_6$ und 1,0 ccm $K_3Fe(CN)_6$. Dabei wurde keinerlei Umsetzung beobachtet.

V. Über die Bildung von H_2O_2 bei der Reaktion von Permanganat mit Oxalsäure.

Es ist schon lange bekannt, daß bei der Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure H_2O_2 entsteht und zwar unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft nach der Reaktions-Gleichung

$$H_2C_2O_4 + O_2 = H_2O_2 + 2\ CO_2$$

Diese Gleichung gibt lediglich die stöchiometrischen Verhältnisse wieder und zeigt gleichzeitig, daß trotz dieser Nebenreaktion die Titration von Oxalsäure mit Permanganat richtig wird, da auf ein Mol der infolge Autoxydation verschwindenden Oxalsäure genau ein Mol H_2O_2 entsteht. F. Oberhauser und W. Hensinger[7]) stellten nun fest, daß die Entstehung von H_2O_2 zeitlich mit der Reaktion Permanganat-Oxalsäure nicht notwendig zusammenfallen muß; vielmehr soll die durch Permanganat im N_2-Strom aktivierte Oxalsäure beim anschließenden Durchleiten von O_2 mit diesem auch noch nach der obigen Gleichung reagieren. Diese außerordentlich interessante Erscheinung gab Veranlassung, diese Versuche nachzuprüfen und gleichzeitig die Bedingungen für die Entstehung von H_2O_2 bei der angegebenen Reaktion näher zu untersuchen.

Oberhauser gibt an, daß bei Anwendung von 30,0 ccm $^n/_{10}$ $H_2C_2O_4$ und 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ nach Einleiten von Luft 0,28 ccm, nach Einleiten von O_2 0,83 ccm $^n/_{10}$ H_2O_2 gefunden wird. (Temperatur: 60°; O_2-Einwirkung 1 Stunde.) Dabei wurde die Reaktion Permanganat-Oxalsäure bis zur Entfärbung im N_2-Strom durchgeführt und erst nachträglich Luft bzw. O_2 durchgeleitet. Die angegebenen Werte sollen dieselben sein, wie wenn von Anfang an im O_2-Strom gearbeitet wird, ohne daß also die Reaktion von Oxalsäure mit Permanganat zuerst im indifferenten Gasstrom vor sich geht.

Im Nachfolgenden werden zunächst einige Versuchsreihen angegeben, die die Abhängigkeit der gebildeten H_2O_2-Menge von der Reaktionsdauer, der Temperatur und der Menge des zugesetzten Permanganats zeigen. Die Versuche wurden stets

[7]) B. 61 (1928) 521.

in der Weise durchgeführt, daß 50,0 ccm $^n/_{10}$ $H_2C_2O_4$ + 10,0 ccm H_2O + n ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ im O_2-Strom im siedenden Wasserbad erhitzt wurden. Daraufhin wurde mit $^n/_{20}$ Thiosulfat nach Zugabe von KJ das vorhandene H_2O_2 bestimmt.[8]) Es sei noch besonders darauf verwiesen, daß die angegebenen Werte Mittelwerte aus mehreren Versuchen darstellen, die bei diesen Reihen bemerkenswert gut unter sich übereinstimmen.

a) Reaktionsdauer.

Zusatz von 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$.

Tabelle 30

Versuchsdauer (Minuten)	Gebildetes H_2O_2 ccm $^n/_{10}$
0,0	0,00
2,5	0,60
5,0	0,96
10,0	0,88
20,0	0,69

Die Menge des gebildeten H_2O_2 nimmt zunächst zu, bei langem Kochen aber wieder ab, da dabei schon wieder H_2O_2 Zersetzung erleidet und neues sich offenbar nicht mehr nachbildet.

b) Temperatur.

Zusatz von 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$.
Versuchsdauer 10 Minuten.

Tabelle 31

Temperatur	Gebildetes H_2O_2 ccm $^n/_{10}$
100°	0,88
80°	0,70
70°	0,60
60°	0,50

Mit steigender Temperatur erhöht sich die Ausbeute an H_2O_2.

[8]) Die nachfolgenden Werte für H_2O_2 sind jedoch stets nicht in $^n/_{20}$, sondern in $^n/_{10}$ ccm angegeben.

c) Permanganat-Menge.

Versuchsdauer 10 Minuten.

Reihe A:

50,0 ccm $^n/_{10}$ $H_2C_2O_4$, 12,0 ccm H_2O, n ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$

Reihe B:

30,0 ccm $^n/_{10}$ $H_2C_2O_4$, 12,0 ccm H_2O, n ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$

Tabelle 32

Zugesetzt ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$	Gebildetes H_2O_2 ccm $^n/_{10}$	
	Reihe A	Reihe B
0,0	0,00	0,00
1,0	0,44	0,18
2,0	0,86	0,55
4,0	1,20	0,82

Mit steigendem Zusatz an Permanganat nimmt die Menge des gebildeten H_2O_2 zu.

Schließlich wurde noch eine Versuchsreihe angesetzt unter Zugabe von verd. H_2SO_4. Aus dieser geht hervor, daß mit steigender Acidität der Lösung die Menge des gebilden H_2O_2 stark zurückgeht. Um eine Veränderung der Konzentration bei den einzelnen Versuchen zu vermeiden, wurde beim 0,00-Versuch 10,0 ccm H_2O wie üblich zugesetzt, später 10 — n ccm H_2O, wobei n = ccm H_2SO_4 10 %ig ist.

Tabelle 33

Zugesetzt ccm H_2SO_4 10 %ig	Gebildetes H_2O_2 ccm $^n/_{10}$
0,0	0,88
1,0	0,60
2,0	0,40
5,0	0,14
10,0	0,05
20,0	Spur!

Ein Vergleich der Reaktion im Dunkeln und im Licht ergab keinerlei Unterschied. Als Mittelwerte aus mehreren Versuchen ergaben sich im Dunkeln: 0,85 ccm $^n/_{10}$ H_2O_2, im Licht: 0,88 ccm.

Bei den weiteren Versuchen wurde die Aktivierung der Oxalsäure, d. h. die Reaktion mit $KMnO_4$ bis zur Entfärbung der Lösung, im N_2-Strom durchgeführt und hernach O_2 durchgeleitet; dabei soll nach Oberhauser ebensoviel H_2O_2 gebildet werden, wie wenn man von Anfang an im O_2-Strom arbeitet, wie es bei allen bisherigen Versuchen der Fall war.

Angewendet: 50,0 ccm $^n/_{10}$ $H_2C_2O_4$, 10,0 ccm H_2O, 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$; siedendes Wasserbad.

Tabelle 34

Versuchsbedingungen:	Gebildetes H_2O_2 ccm $^n/_{10}$
10 Minuten in O_2-Strom	0,85
5 Minuten im N_2-, 5 Minuten im O_2-Strom . . .	0,18
Ohne Gas-Strom	0,18

Die angegebenen Werte sind wiederum Mittel aus mehreren unter sich gut übereinstimmenden Versuchen.

Dasselbe Resultat, nämlich einen starken Rückgang der gebildeten H_2O_2-Menge, wenn das Permanganat in N_2-Strom entfärbt wird, lieferten auch zwei Versuche mit Zusatz von 2,0 ccm 10%iger H_2SO_4 (5 Minuten N_2, die nächsten 5 Minuten O_2 durchgeleitet; siedendes Wasserbad). Gefunden wurde: 0,05 ccm $^n/_{10}$ H_2O_2 gegenüber 0,40 ccm $^n/_{10}$ nur im O_2-Strom. Bei einem zweiten Versuch wurde nur 2 Minuten N_2 durchgeleitet und 8 Minuten O_2; trotzdem wurden nur 0,05 ccm $^n/_{10}$ H_2O_2 gebildet.

Es sei noch bemerkt, daß selbstverständlich bei den Versuchen mit N_2 die Apparatur selbst längere Zeit mit N_2 durchgespült wurde.

Da die zuletzt angeführten Versuche das Oberhauser'sche Resultat nicht bestätigen und sie andererseits in ihren Bedingungen von der Durchführung des Versuches durch Oberhauser abweichen, wurden die Oberhauser'schen Versuche unter genauer Einhaltung der von ihm abgegebenen Bedingungen nachgearbeitet. Allerdings fehlen die Angaben über die Dauer des N_2-Durchleitens. 30,0 ccm $^n/_{10}$ $H_2C_2O_4$ wurden mit 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$-Lösung versetzt und bei ungefähr 60° eine Stunde im O_2-Strom erwärmt. Gebildetes H_2O_2: 0,70—0,72, Mittelwert 0,71 ccm $^n/_{10}$ (Oberhauser: 0,83 ccm $^n/_{10}$). In einem zweiten Versuch wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mit N_2 durchgespült, dann

2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ zugegeben und im Wasserbad von 60° eine Stunde erwärmt. Nach etwa 4 Minuten war völlige Entfärbung des Permanganats eingetreten. Es wurde sofort nach der Entfärbung O_2 durchgeleitet. Gebildetes H_2O_2: 0,30 — 0,33, Mitelwert 0,32 ccm $^n/_{10}$ (Oberhauser; 0,83 ccm $^n/_{10}$). Wird nach der Entfärbung noch weitere 5 (15) Minuten N_2 durchgeleitet und dann erst O_2, so findet man nach einer Stunde Versuchsdauer nur noch 0,15 (0,08) ccm $^n/_{10}$ H_2O_2.

Durch Steigerung der Oxalsäure-Konzentration erreicht man eine allerdings verhältnismäßig geringe Erhöhung der Menge des gebildeten H_2O_2. Bei Anwendung von 30,0 ccm $H_2C_2O_4$-Lösung unter Zusatz von 2,0 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ erhält man die nachfolgenden Werte:

Tabelle 35

Prozentgehalt der $H_2C_2O_4$	Gebildetes H_2O_2 ccm $^n/_{10}$
0,5	1,08
5,0	1,18
10,0	1,50

Wird beim letzten Versuch die Entfärbung im N_2-Strom durchgeführt und erst danach O_2 durchgeleitet, so findet man statt 1,50 nur noch 0,20 ccm $^n/_{10}$ H_2O_2.

Es ist merkwürdig, daß es nicht gelingt, die Menge des gebildeten H_2O_2 erheblich zu steigern. Man könnte also umgekehrt annehmen, daß das gebildete H_2O_2, sobald es eine gewisse Menge erreicht hat, hemmend auf weitere H_2O_2-Bildung einwirkt. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie einige Versuche beweisen, bei denen von vornherein 1,5 ccm $^n/_{10}$ H_2O_2 zur Reaktionslösung zugesetzt wurden. Dabei wurden immerhin noch 0,60 ccm $^n/_{10}$ H_2O_2 neugebildet, während ohne H_2O_2-Zusatz 0,7 — 0,8 ccm $^n/_{10}$ gefunden wurden.

Anläßlich der Untersuchung über die Bildung von H_2O_2 bei der Reaktion zwischen $KMnO_4$ und $Na_2C_2O_4$ wurde auch die bekannte Tatsache, daß verdünnte H_2O_2-Lösungen in einer Glasflasche nicht haltbar sind, sondern hinsichtlich ihres Gehaltes an H_2O_2 langsam, aber ständig zurückgehen, quantitativ verfolgt. Es wurden in gewissen Zeitabständen jeweils 20,0 ccm einer ungefähr $^1/_{10}$-normalen H_2O_2-Lösung mit Permanganat titriert. Zu Beginn entsprachen 20,0 ccm 21,69 ccm $^n/_{10}$. Die nachfolgende

Tabelle gibt die Abnahme der H_2O_2-Lösung im Verlauf von 26 Tagen. Man sieht, daß der Gehalt an H_2O_2 nach 21 Tagen auf die Hälfte gesunken ist.

Tabelle 36

Alter der H_2O_2-Lösung (in Tagen)	20,0 ccm entsprechen ccm $^n/_{10}$
0	21,69
5	19,84
7	19,05
8	18,45
9	18,09
14	15,59
16	14,00
19	12,02
21	10,70
23	10,00
26	9,05

VI. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Während seit langem bekannt ist, daß Hg^{II}-Chlorid durch Formiat zu HgCl reduziert wird, stimmten andererseits die bisherigen Angaben darin überein, daß Natriumoxalat keine oder nur eine ganz minimale reduzierende Wirkung auf $HgCl_2$ ausübe, auch nicht bei Anwendung einer hohen Oxalat-Konzentration und mehrstündigem Kochen.

Im Vorhergehenden konnte gezeigt werden, daß unter bestimmten Versuchsbedingungen, nämlich bei Zugabe geringer Mengen von Mn^{II}-Salz, $HgCl_2$ auch durch Natriumoxalat weitgehend reduziert wird. Es handelt sich dabei um eine einfache katalytische Beschleunigung der Reaktion durch die zweiwertige Stufe des Mangans. Die Reaktionslösung $Na_2C_2O_4 + HgCl_2$ reagiert so stark sauer, daß eine Höheroxydation des zugesetzten $Mn^{\cdot\cdot}$-Salzes, etwa zu $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ durch den Sauerstoff der Luft nicht in Frage kommt. Ferner zeigen die unter N_2 oder CO_2 durchgeführten Versuche, daß die katalytische Beschleunigung durch $Mn^{\cdot\cdot}$ auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff eintritt.

Die vorliegende Behauptung, für die der experimentelle Beweis geliefert werden konnte, steht in Gegensatz zu den Angaben von F. Oberhauser und W. Hensinger[9]), daß die Reaktion „ohne und mit Manganosalzen nur sehr träge verlaufe". Die vorliegende Untersuchung gibt jedoch Aufschluß, wie sich dieses verschiedene Versuchsergebnis von Oberhauser und mir erklären läßt. Wie auf Seite 11 und 12 gezeigt werden konnte, ist die katalytische Wirkung des Mn^{II}-Salzes außerordentlich abhängig von der Menge des zugesetzten Mn und zwar derart, daß bei einem relativ niederen Mn-Zusatz ein Optimum der Reaktion erreicht wird (etwa 80 % des $HgCl_2$ wird reduziert), daß aber bei Zugabe von weniger und mehr Mn^{II} die reduzierende Wirkung des C_2O_4-Ions sehr stark zurückgeht. Offenbar hat Oberhauser bei seinen Versuchen nicht mit dieser optimalen Menge des Katalysators gearbeitet; über die Menge des zugesetzten Mn^{II}-Salzes macht er keine näheren Angaben.

[9]) B. 61 (1928) 524.

Im indifferenten Gasstrom verläuft die Reaktion zwischen $Na_2C_2O_4$ und $HgCl_2$ unter katalytischer Beschleunigung durch Mn^{II}-Salz genau nach der stöchiometrischen Gleichung:

$$Na_2C_2O_4 + 2\ HgCl_2 = 2\ HgCl + 2\ NaCl + 2\ CO_2$$

Es ist selbstverständlich, daß alle diese Versuche im Dunkeln durchgeführt wurden, da bekanntlich $HgCl_2$ im Licht auch ohne Katalysator durch Alkalioxalate zu HgCl reduziert wird. Näher untersucht ist in dieser Richtung die Eder'sche Lösung, die neben $HgCl_2$ $(NH_4)_2C_2O_4$ in starkem Überschuß enthält.

Die Reduktion kann teilweise auch noch weiter bis zum elementaren Hg führen. Der Anteil des bis zu Hg reduzierten $HgCl_2$ ist jedoch stets sehr gering. Bei der Prüfung nach dem stöchiometrischen Verlauf, d. h. vor allem nach der Frage, ob Oxydations- und Reduktionswert einander gleich sind, spielt diese Sekundär-Reaktion (Reduktion bis zu Hg) keine Rolle, da bei der J-Titration des Niederschlags der gesamte Reduktionswert sowohl von HgCl als auch von Hg erfaßt wird.

Bei den Versuchen, die nicht unter O_2-Ausschluß durchgeführt sind und dies ist hier fast allgemein der Fall, zeigte sich, daß mehr Oxalat verschwunden ist, als dem Reduktionswert des entstandenen Niederschlags (HgCl + Hg) entspricht. Die Differenz tritt dadurch sehr deutlich in Erscheinung, daß Oxydations-Wert und Reduktions-Wert je in $^n/_{10}$ angegeben sind; man beobachtet also, kurz gesagt, daß die J-Zahl bei den Versuchen bei Gegenwart von O_2 stets kleiner ist als die Permanganat-Zahl. Die naheliegende Erklärung hierfür läßt sich als Oxydation von Oxalat durch den Luft-Sauerstoff wie folgt formulieren:

$$2\ H_2C_2O_4 + O_2 = 2\ H_2O + 4\ CO_2$$

Tatsächlich aber läßt sich nach Beendigung der Reaktion zwischen $Na_2C_2O_4$ und $HgCl_2$ stets H_2O_2, wenn auch in sehr geringer Menge, nachweisen (weniger als 0,1 ccm $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Verbrauch nach Zugabe von KJ und Ansäuern). Andererseits ist schon lange bekannt, daß bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf $H_2C_2O_4$ stets auch H_2O_2 entsteht infolge der Autoxydation der $H_2C_2O_4$ durch den Luftsauerstoff nach der Gleichung

$$H_2C_2O_4 + O_2 = H_2O_2 + 2\ CO_2$$

Die angegebene Gleichung gibt gleichzeitig die Erklärung dafür, daß die Permanganat-Titration trotzdem richtig wird, da für ein Mol durch Luftoxydation verschwundenes C_2O_4'' genau ein

Mol H_2O_2 entsteht. Die richtige Erklärung für den Mehrverbrauch an $KMnO_4$, d. h. für den Verlauf der Luftoxydation, dürften die nachfolgenden drei Gleichungen liefern:

1. $H_2C_2O_4 + O_2 = H_2O_2 + 2\ CO_2$
2. $2\ H_2O_2 = 2\ H_2O + O_2$
3. $H_2O_2 + 2\ HgCl + 2\ HCl = 2\ HgCl_2 + 2\ H_2O$

Gleichung 1 besagt, daß bei der Oxydation von $Na_2C_2O_4$ durch $HgCl_2$ analog der Oxydation durch $KMnO_4$ durch Autoxydation $H_2C_2O_4$ verschwindet, dafür aber die äquivalente Menge H_2O_2 entsteht. Dieses wird jedoch nach Gleichung 2 durch das langdauernde Kochen mindestens teilweise zerstört. Außerdem zeigten einige von mir angestellte Versuche, daß Gleichung 3 beim Kochen sehr glatt verläuft, d. h. daß man in saurer Lösung HgCl mit H_2O_2 zu $HgCl_2$ oxydieren kann. Das durch Autoxydation gebildete H_2O_2 ist also bei der Durchführung der Rest-Oxalsäure-Titration nicht mehr vorhanden, sondern hat sogar mindestens teilweise im Gegensinn reagiert. Damit findet auch das Schwanken der J-Zahl und der Permanganat-Zahl bei den einzelnen Versuchen ungezwungen seine Erklärung, da die Autoxydation in Abhängigkeit von vielfach nicht genau reproduzierbaren Bedingungen stärker oder schwächer erscheinen wird.

Die genaue Untersuchung der Mn^{II}-Salz-Katalyse für die Reaktion zwischen $HgCl_2$ und $Na_2C_2O_4$ ergibt:

1) es existiert für die Reaktion ein Optimum der Katalysator-Konzentration.
2) die umgesetzte Menge ist anfänglich nahezu proportional der Zeit; nach 25 Minuten tritt eine sehr starke Verzögerung ein. Auch bei 16-stündiger Versuchsdauer ist die Reduktion des $HgCl_2$ noch nicht quantitativ.
3) die Reaktion ist nahezu linear temperaturabhängig; schon bei 70° findet kein Umsatz mehr statt.
4) mit steigender Acidität der Lösung verringert sich die umgesetzte Menge.
5) bei Zusatz geringer Mengen Alkali wird die Reduktion quantitativ; dieser Punkt ist das Optimum in der Abhängigkeit der umgesetzten Menge vom p_H der Lösung.
6) CO_2 als Gasphase wirkt stark hemmend auf die Reaktion.

Versuche, an Stelle von Mn^{II}-Salz einen anderen Katalysator zu finden, führten nicht zum Ziel. Lediglich Fe^{II}-Salz-Zusatz bedingt eine mäßige Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

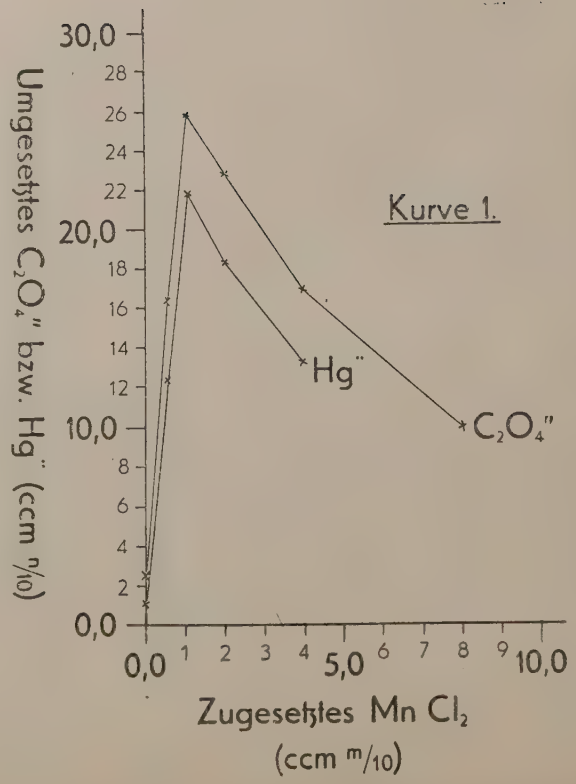
Aus den vergleichenden Versuchen, zwischen der von Oberhauser aufgefundenen Aktivierung der Oxalsäure durch geringe Mengen Permanganat, die gesteigerte Reaktionswirkung hervorruft, und der katalytischen Beschleunigung durch Mn^{II}-Salz ergibt sich, daß diese beiden Vorgänge mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht identisch sind. Es konnte gezeigt werden, daß Tartrat zwar bei geringem Permanganat-Zusatz stark reduzierend auf $HgCl_2$ einwirkt; bei Zugabe von $MnCl_2$ tritt jedoch nur eine ganz minimale Steigerung des Umsatzes ein. Würde die Permanganat-Wirkung lediglich auf der Katalyse des daraus entstehenden Mn^{II}-Salzes beruhen, so müßten Versuche, bei denen von vornherein entsprechende Mengen Mn^{II}-Salz zugesetzt werden, dieselbe Wirkung zeigen. Auch bei Prüfung des Reaktionsgemisches $HgCl_2$ + freie $H_2C_2O_4$ erweist sich, daß der Zusatz geringer Mengen $KMnO_4$ der Zugabe entsprechend geringer Mengen Mn^{II}-Salz hinsichtlich der beschleunigten Wirkung auf die Reduktion von $HgCl_2$ zu HgCl durch die $H_2C_2O_4$ weit überlegen ist.

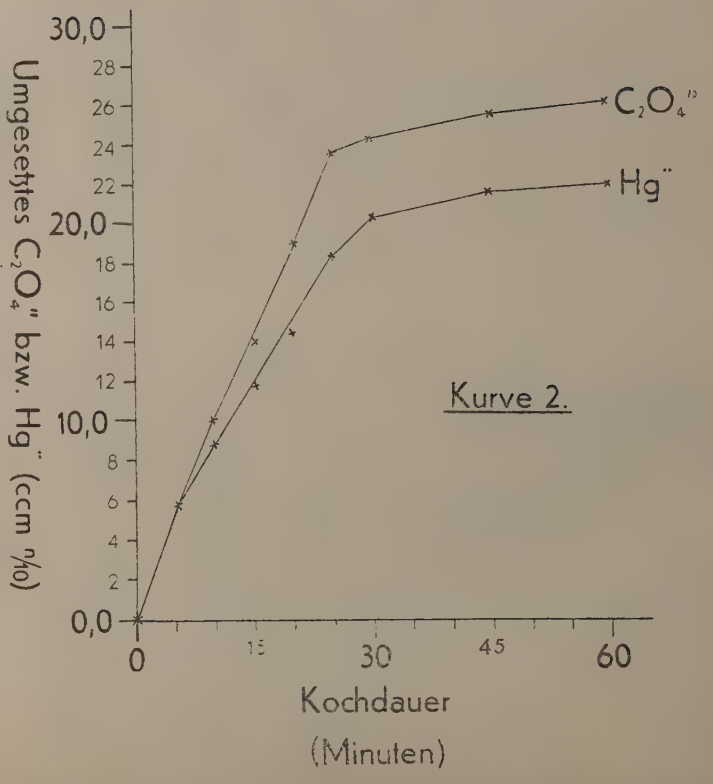
Im weiteren konnte gezeigt werden, daß dreiwertiges Mn ähnlich wirkt wie $KMnO_4$. Verwendet wurde $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ und $K_3[Mn(CN)_6]$.

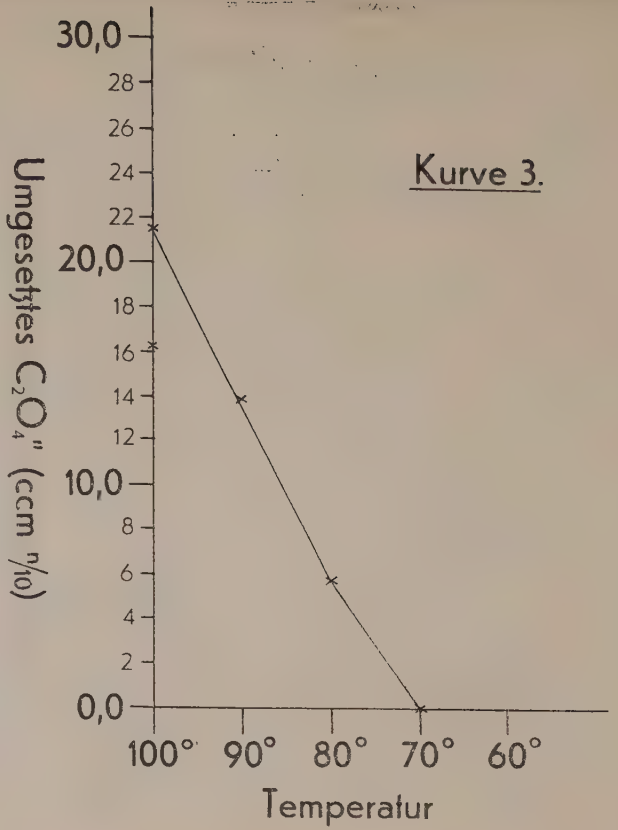
Die durch geringe Mengen $KMnO_4$ eingeleitete Reduktionswirkung von $H_2C_2O_4$ auf $HgCl_2$ kann durch Zusatz geringer Mengen von Fe^{II}- oder Fe^{III}-Salzen stark abgeschwächt und mit steigender Zugabe von Fe-Salzen völlig aufgehoben werden. Ebenso wirken die komplexen Fe^{II}- und Fe^{III}-Verbindungen $K_3[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Fe(CN)_6]$. In Übereinstimmung damit wird die Auslösung der Reaktion zwischen $H_2C_2O_4$ und $HgCl_2$ durch 3-wertiges Mn durch Zusatz von Fe^{III}-Salzen vollständig gehemmt. Aus diesen Versuchen kann man schließen, daß die ganze sog. Aktivierung letzten Endes der dreiwertigen Mn-Stufe zukommt, genauer gesagt ihrem Übergang von der Drei- zur Zweiwertigkeit.

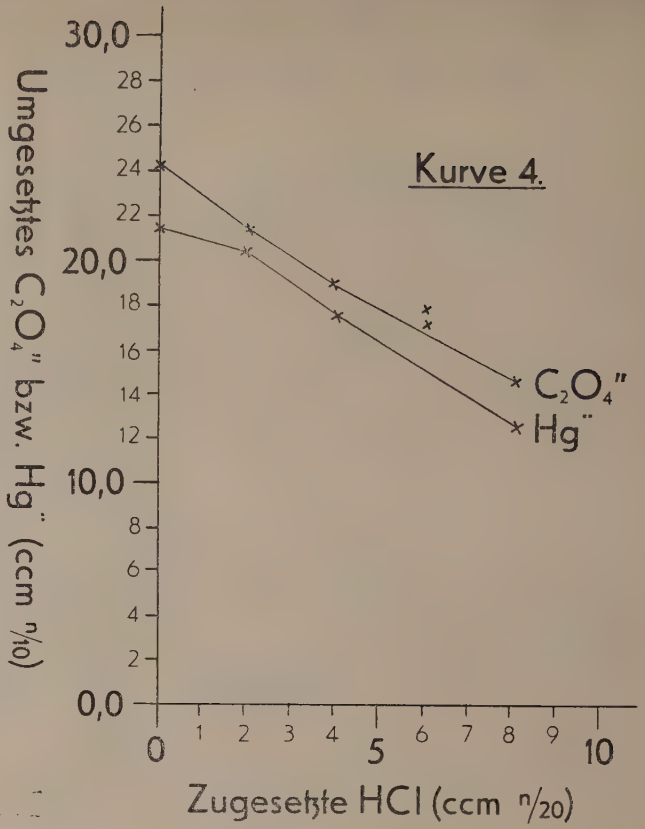
Die bemerkenswerte Angabe von F. Oberhauser, daß bei der Reaktion zwischen $KMnO_4$ und $H_2C_2O_4$ bei Einleiten von Luft H_2O_2 auch noch entsteht, wenn schon sämtliches

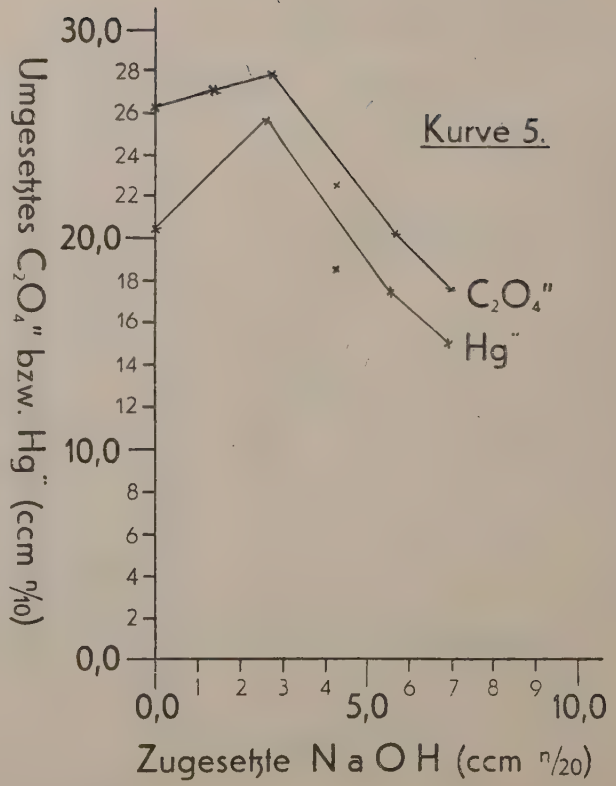
$KMnO_4$ zu Mn^{II}-Salz reduziert ist, konnte qualitativ bestätigt werden. Während aber Oberhauser für zwei Parallelversuche, bei denen einerseits von Anfang an im O_2-Strom gearbeitet wurde, andererseits die Entfärbung im N_2-Strom durchgeführt und erst dann O_2 durchgeleitet wurde, gleiche Werte für das dabei entstehende H_2O_2 findet, ergaben meine vergleichenden Versuche für den zweiten Fall stets wesentlich geringere Werte. Die Menge des gebildeten H_2O_2 ist optimal abhängig von der Reaktionsdauer, steigt mit der Temperatur an und ebenso mit der zugesetzten Menge an $KMnO_4$. In schwefelsaurer Lösung nimmt die Menge des gebildeten H_2O_2 mit wachsender H_2SO_4-Konzentration sehr stark ab. Es gelingt nicht, die entstehende H_2O_2-Menge durch Änderung der Versuchsbedingungen wesentlich zu steigern. Die hier angeführten Versuchsergebnisse widerlegen zwar die Theorie Oberhausers von der Aktivierung der $H_2C_2O_4$ durch $KMnO_4$ in keiner Weise, zeigen aber doch, daß es in vielen Fällen nur schwer möglich ist zwischen Katalyse und Aktivierung zu unterscheiden, abgesehen davon, daß auch die Definitionen dieser beiden Vorgänge praktisch ineinander übergehen.

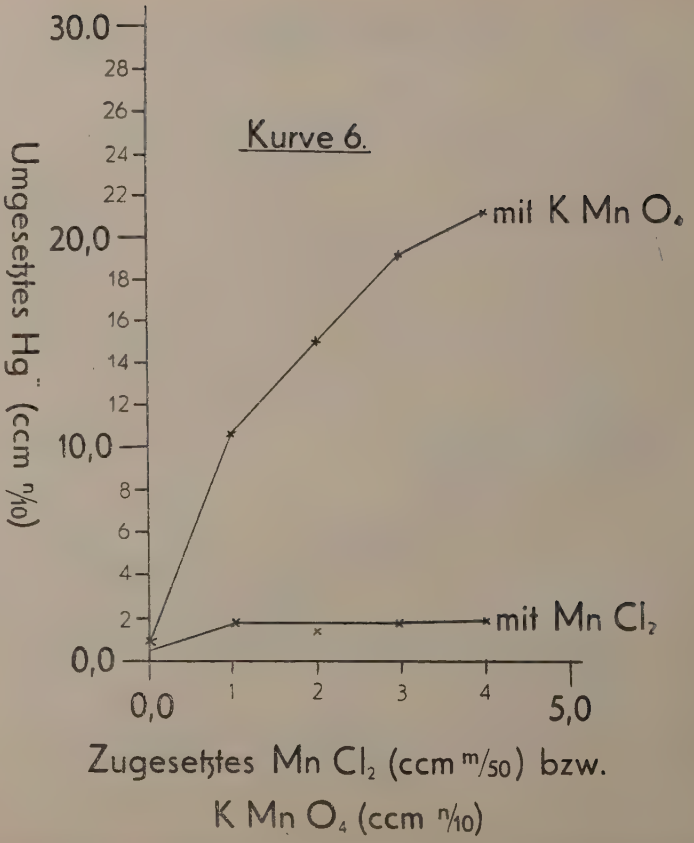

Umgesetztes C_2O_4" bzw. Hg¨ (ccm n/10)
30,0
28
26
24
22
20,0
18
16
14
12
10,0
8
6
4
2
0,0
Kurve 1.
Hg¨
C_2O_4"
0,0 1 2 3 4 5,0 6 7 8 9 10,0
Zugesetztes Mn Cl_2
(ccm m/10)


Umgesetztes C_2O_4" bzw. Hg¨ (ccm n/10)
30,0
28
26
24
22
20,0
18
16
14
12
10,0
8
6
4
2
0,0
C_2O_4"
Hg¨
Kurve 2.
0 15 30 45 60
Kochdauer
(Minuten)


Kurve 3.
Umgesetztes C_2O_4'' (ccm n/10)
30,0
28
26
24
22
20,0
18
16
14
12
10,0
8
6
4
2
0,0
100° 90° 80° 70° 60°
Temperatur


Kurve 4.
Umgesetztes C_2O_4'' bzw. $Hg^{..}$ (ccm n/10)
30,0
28
26
24
22
20,0
18
16
14
12
10,0
8
6
4
2
0,0
C_2O_4''
$Hg^{..}$
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Zugesetzte HCl (ccm n/20)


Kurve 5.
Umgesetztes C_2O_4'' bzw. $Hg^{..}$ (ccm n/10)
30,0
28
26
24
22
20,0
18
16
14
12
10,0
8
6
4
2
0,0
0,0
1
2
3
4
5,0
6
7
8
9
10,0
C_2O_4''
$Hg^{..}$
Zugesetzte N a O H (ccm n/20)


Kurve 6.
Umgesetztes $Hg^{..}$ (ccm n/10)
30.0
28
26
24
22
20,0
18
16
14
12
10,0
8
6
4
2
0,0
0,0
1
2
3
4
5,0
mit K Mn O₄
mit Mn Cl₂
Zugesetztes Mn Cl_2 (ccm m/50) bzw.
K Mn O_4 (ccm n/10)

B.

Über Zink-Chromate.

Einführung.

Über das System ZnO — CrO_3 — H_2O und die aus diesen Komponenten sich zusammensetzenden Verbindungen sind schon eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden. Die meisten der beschriebenen Verbindungen sind basischer Natur, derart, daß auf ein Mol CrO_3 mehr als ein Mol ZnO kommt.

Ein neutrales Zinkchromat von der Formel $ZnCrO_4$ (wasserfrei) erhält man nach I. Schulze[1]) durch Einwirkung von Bichromat-Lösung auf $Zn(OH)_2$ unter Zusatz von etwas CrO_3 bei 220° im Einschlußrohr als feines Kristallpulver. Es soll nach Schulze in Wasser unlöslich sein und wird erst beim anhaltenden Kochen mit Wasser hydrolytisch gespalten. S. H. C. Briggs[2]) erhält ebenfalls durch Umsetzen im Einschlußrohr bei 220° und nachhaltiges Behandeln mit einer konzentrierten CrO_3-Lösung (nähere Angaben siehe im Original) ein homogenes, gelbes Kristallpulver, für das er die Formel $ZnCrO_4$ angibt; allerdings zeigen die Analysenergebnisse beträchtliche Abweichungen von den theoretisch berechneten Werten. — Nach M. Gröger[3]) bekommt man durch Einengen einer Lösung von 11 gr ZnO in 50 ccm einer 5-fach molaren CrO_3-Lösung über H_3SO_4 einen Kristallbrei von neutralem Zinkchromat mit der Formel $ZnCrO_4 \cdot H_2O$. Die so dargestellte Verbindung wird durch kaltes Wasser sofort hydrolytisch zersetzt unter Abscheidung von basischem Salz. Es ist also gegen Wasser wesentlich empfindlicher als das von I. Schulze beschriebene wasserfreie, neutrale Zinkchromat. — Endlich stellten L. Vanino und F. Ziegler[4]) fest, daß durch Zusammengeben höchst konzentrierter Zinksulfat- und Kaliumchromat-Lösungen neutrales $ZnCrO_4$ entsteht, das allerdings beträchtliche Mengen K_2SO_4 enthält, sodaß immerhin die Auffassung, daß bei dieser Umsetzung neutrales Chromat entsteht, keineswegs gesichert erscheint.

---

[1]) Ztschr. anorg. Ch. 10 (1895) 154.
[2]) Ztschr. anorg. Ch. 56 (1908) 254.
[3]) Ztschr. anorg. Ch. 70 (1911) 135.
[4]) Chem. Zeitung 49 (1925) 266.

Wenn man eine wässrige $ZnCl_2$-Lösung mit K_2CrO_4 fällt unter Anwendung von Normal-Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man nach M. Gröger[5]) einen gelben Niederschlag, der auf Ton getrocknet, ohne vorheriges Waschen beträchtliche und von dem Verhältnis $ZnCl_2 : K_2CrO_4$ abhängige Mengen K_2O enthält. Wird dieser Niederschlag jedoch mit siedendem Wasser behandelt, so liefert die Analyse das molare Verhältnis $ZnO : CrO_3 = 1 : 0{,}255$. Aus der Analyse errechnet sich die Formel $ZnCrO_4 \cdot 3\ Zn(OH)_2$. In einem zweiten Versuch wurde das Verhältnis $ZnO : CrO_3 = 1 : 0{,}236$ gefunden. Verwendet man bei der doppelten Umsetzung statt K_2CrO_4 Na_2CrO_4, so bekommt man von vornherein, also ohne Nachbehandlung des Niederschlags mit siedendem Wasser, sofort die Verbindung $4\ ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3\ H_2O$ (gefunden: $ZnO : CrO_3 = 1 : 0{,}255$; $1 : 0{,}237$). Die Fällungen unter Verwendung von $(NH_4)_2CrO_4$ sind stets NH_3-haltig.

Die eingehendste Untersuchung über das System ZnO — CrO_3 — H_2O verdanken wir M. Gröger[6]), der mit Hilfe der Phasenregel dieses System untersuchte und zwar bei einer Temperatur von 25°. Auf Grund zahlreicher Versuche kommt Gröger zu dem Ergebnis, daß die nachfolgend aufgeführten definierten Verbindungen existieren:

a) $4\ ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3\ H_2O$
b) $3\ ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3\ H_2O$
c) $4\ ZnO \cdot 2\ CrO_3 \cdot 3\ H_2O$
d) $3\ ZnO \cdot 2\ CrO_3 \cdot H_2O$
e) $ZnO \cdot CrO_3 \cdot H_2O$

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß auch Zink-Bichromat und Zink-Trichromat darstellbar sind, von der Formel $ZnCr_2O_7 \cdot 3\ H_2O$ bezw. $ZnCr_3O_{10} \cdot 3\ H_2O$ (M. Gröger)[7]).

Mit der Konstitution der basischen Zink-Chromate und speziell des technischen Zinkgelbs befasst sich auch L. Bock[8]). Die von ihm aufgestellten Konstitutionsformeln dürften jedoch kaum den modernen Anschauungen über die Konstitution der Verbindungen höherer Ordnung entsprechen.

---

[5]) Monatshefte 25 (1904) 520.
[6]) Ztschr. anorg. Ch. 70 (1911) 135.
[7]) Ztschr. anorg. Ch. 66 (1910) 7.
[8]) Koll.-Ztschr. 1917 I, S. 145.

Nach den bisherigen Untersuchungen erhält man das höchst basische Chromat $4\,ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3\,H_2O$ am leichtesten stets gewissermaßen als Grenzverbindung der hydrolytischen Aufspaltung von komplexen Alkali-Zink-Chromaten oder von Zink-Chromaten, deren CrO_3-Gehalt über das Verhältnis $ZnO : CrO_3 = 1 : 0{,}25$ hinausgeht. Es fällt allerdings auf, daß die von M. Gröger angegebenen Verhältniszahlen nicht unbeträchtliche Abweichungen vom theoretischen Wert 1 : 0,25 zeigen. Auch die Werte für den Gehalt an Kristallwasser sind etwas schwankend und zeigen nicht unerhebliche Abweichnngen vom theoretischen Wert.

In der vorliegenden Arbeit wurde das bei der Umsetzung von Na_2CrO_4 mit $ZnCl_2$- oder $Zn(CH_3COO)_2$-Lösung entstehende basische Zinkchromat unter verschiedenen Fällungsbedingungen erneut untersucht; dann wurde durch langandauernde Einwirkung von siedendem Wasser geprüft, ob sich dabei das ursprüngliche Verhältnis $ZnO : CrO_3$ nicht ändert. Dabei wurden vor allem hinsichtlich des Kristallwassergehaltes sehr merkwürdige Resultate erhalten. Schließlich wurden Versuche darüber angestellt, inwieweit man in der Siedehitze aus Lösungen von ZnO in CrO_3 zu definierten Chromaten kommen kann.

I. Über das bei der Umsetzung von Zink-Salz-Lösungen mit Natrium-Chromat entstehende basische Zink-Chromat.

a) Fällungen in der Siedehitze.

1. Präparat. 1/20 Mol $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$, 1/20 Mol $ZnCl_2$, je in 250 ccm H_2O siedend gelöst und zusammengegeben. Der gelbe Niederschlag wird ausgewaschen; er ist so fein kristallin, daß unter dem Mikroskop nichts zu erkennen ist. Auf Ton getrocknet, später noch abgepreßt, dann im Exsikkator über H_2SO_4 vollends getrocknet.

2. Präparat. Wiederholung von Präparat 1, jedoch mit 20 ccm kaltem H_2O gewaschen. Ausbeute 4,4 g.

3. Präparat. 1/20 Mol $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 1/15 Mol $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ je in 250 ccm H_2O siedend gelöst und zusammengegeben. Es wird sofort filtriert, der Niederschlag in 350 ccm H_2O aufgeschlämmt und kurz gekocht. Mit 50 ccm H_2O gewaschen, auf Ton über H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 6,3 g.

4. Präparat. Wiederholung von Präparat 3.

5. Präparat. 1/10 Mol (18 g) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ in 150 ccm H_2O gelöst, 1/10 Mol (34,5 g) $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ in 500 ccm H_2O gelöst; die beiden siedenden Lösungen werden gleichzeitig in 1350 ccm siedendes H_2O eingegossen; Lösung samt Niederschlag wird eine Stunde gekocht; mit heißem H_2O gewaschen, dann mit Aceton und Äther, an der Luft getrocknet. Ausbeute 7 g.

6. Präparat. Wie 5. Präparat. Ausbeute 7 g.

7. Präparat. Darstellung wie bei 5) mit der halben Menge der festen Salze. Nach dem Waschen mit Aceton und Äther an der Luft getrocknet. Ausbeute 3,5 g.

8. Präparat. Wie 5), jedoch nur mit dem vierten Teil der festen Salze. Ausbeute 1 g.

9. Präparat. Wie 5), jedoch mit $^4/_{10}$ Mol $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2\,H_2O$ (72 g) und $^1/_{10}$ Mol $Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$ (34,5 g). Ausbeute 9,5 g.

10. Präparat. Zu der siedenden Lösung von $^1/_{10}$ Mol $ZnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 500 ccm H_2O gibt man durch den Tropftrichter langsam (innerhalb 60 Minuten) eine heiße Lösung von $^2/_{15}$ Mol $Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$ in 500 ccm H_2O. Der Niederschlag filtriert ausgezeichnet. Mit heißem H_2O gewaschen. Etwa ein Viertel davon erneut in 175 ccm H_2O aufgeschlämmt und kurz gekocht, abgesaugt und stark gewaschen, auf Ton an der Luft getrocknet.

11. Präparat. Parallelversuch zu 10.

Tabelle 1

Nr.	% ZnO	% CrO_3	% H_2O	ZnO : CrO_3 : H_2O
1	63,89	23,53	12,58	1,000 : 0,300 : 0,889
2	58,80	23,60	17,60	1,000 : 0,327 : 1,352
3	67,81	20,16	12,03	1,000 : 0,242 : 0,801
4	69,39	20,90	9,71	1,000 : 0,245 : 0,632
5	66,54	22,27	11,19	1,000 : 0,272 : 0,759
6	66,05	22,14	11,81	1,000 : 0,273 : 0,807
7	66,11	22,49	11,40	1,000 : 0,270 : 0,779
8	64,96	22,12	12,92	1,000 : 0,270 : 0,90
9	65,67	23,29	11,04	1,000 : 0,288 : 0,759
10	65,25	20,86	13,89	1,000 : 0,260 : 0,961
11	64,99	20,82	14,19	1,000 : 0,261 : 0,986

Die analytischen Belege für diese (und ebenso für die folgenden) Tabellen finden sich am Schlusse dieser Arbeit unter der Nummer des betr. Präparates.

Zur Analyse wurde in verdünnter H_2SO_4 gelöst und in einem aliquoten Teil das Zn als $ZnNH_4PO_4$ bestimmt. Die CrO_3-Bestimmung wurde jodometrisch durchgeführt. Der H_2O-Gehalt ist stets als Differenz (100 — [% ZnO + % CrO_3]) berechnet. Diese Methode bringt es mit sich, daß die für Wasser angegebenen %-Zahlen weniger genau sind als die anderen.

Die Übereinstimmung in den einzelnen Werten der Tabelle I ist keineswegs befriedigend. Es fällt auf, daß sowohl die Verhältniszahlen ZnO : CrO_3 sehr stark schwanken, als auch

die absoluten Werte. Dadurch ergeben sich auch erhebliche Schwankungen im H_2O-Gehalt. Obwohl Versuch 3 und 4 vollständig gleich durchgeführt wurden, zeigen die absoluten Prozente erhebliche Differenzen, sodaß schließlich der H_2O-Gehalt um 2,3 % (bei 10 % H_2O) differiert. Um so bemerkenswerter ist, daß das Verhältnis $ZnO : CrO_3$ ausgezeichnet übereinstimmt. In glänzender Übereinstimmung befinden sich die Verhältniszahlen von Versuch 5 bis 8, obwohl sich innerhalb dieser Reihe die Konzentration auf den vierten Teil verringert. Dagegen sind auch hier die Schwankungen der absoluten Prozente nicht unerheblich. Nr. 9 ist mit starkem Überschuß des Zink-Salzes dargestellt; im Präparat ist umgekehrt die Verhältniszahl für CrO_3 relativ hoch. Die ersten beiden Versuche, bei denen nur in der Siedehitze gefällt wurde, müssen wohl dahin gedeutet werden, daß die Fällung anfänglich an CrO_3 reicher ist und durch das längere Kochen mit der Mutterlauge erst in einen an CrO_3 ärmeren Körper übergeht. Versuch 10 und 11 stimmen merkwürdig gut überein. Die Präparate enthalten jedoch mehr H_2O als der Formel von M. Gröger entspricht.

---

b) Fällungen bei 0° und bei gewöhnlicher Temperatur.

12. Präparat. Die Lösungen von 1/10 Mol $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ und 1/20 Mol $ZnCl_2$ je in 250 ccm H_2O werden auf 0° gekühlt zusammengegeben, bei 0° abfiltriert und mit 20 ccm H_2O gewaschen. Auf Ton im Exsikkator getrocknet.

13. Präparat. Parallelversuch.

14. Präparat. 1/5 Mol $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2\ H_2O$ (36 g) in 300 ccm H_2O gelöst und dann auf 3000 ccm verdünnt, werden bei 0° mit einer Lösung von 69 g $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ (1/5 Mol) in 1000 ccm H_2O gelöst bei 0° gefällt. Nach dreistündigem Rühren wird abfiltriert und mit H_2O von 0° gewaschen, bis das Filtrat fast farblos ist, und anschließend mit Aceton und Äther von 0°. Ausbeute 6 g. Das Präparat ist schmierig und filtriert außerordentlich schlecht.

15. Präparat. Parallelversuch zu 14, jedoch mit der halben Menge. Ausbeute 2,5 g.

16. Präparat. 1/20 Mol $ZnCl_2$ und 1/15 Mol $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ werden je in 250 ccm H_2O bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und die Na_2CrO_4-Lösung durch den Tropftrichter im Verlauf von 20 Minuten zur $ZnCl_2$-Lösung zugegeben. Nach der Filtration wird der Niederschlag erneut in 250 ccm H_2O aufgeschlämmt und 3 Stunden gerührt. Bei der ersten Filtration ist der Niederschlag sehr schleimig, bei der zweiten körniger. Mit H_2O gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet.

17. Präparat. 1/10 Mol $ZnCl_2$ in 500 ccm H_2O wird tropfenweise bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren mit 2/15 Mol $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ in 500 ccm H_2O gelöst versetzt. Der vierte Teil des abgesaugten Niederschlages wird nach dem Auswaschen in 175 ccm H_2O aufgeschlämmt und 3 Stunden gerührt. Nach dem Waschen auf Ton an der Luft getrocknet. Die Darstellung entspricht der von Nr. 16 fast völlig.

Tabelle 2

Nr.	% ZnO	% CrO_3	% H_2O	ZnO : CrO_3 : H_2O
12	52,77	24,23	23,00	1,000 : 0,374 : 1,968
13	55,10	25,22	19,68	1,000 : 0,372 : 1,613
14	62,21	18,32	19,44	1,000 : 0,240 : 1,414
15	61,94	20,32	17,74	1,000 : 0,266 : 1,293
16	58,78	19,35	21,87	1,000 : 0,268 : 1,680

Es ergibt sich zu allererst als wesentlicher Unterschied gegenüber den Fällungen bei Siedehitze, daß der H_2O-Gehalt bei der Fällung bei 0° wesentlich größer ist. Das Verhältnis ZnO : CrO_3 zeigt auch hier erhebliche Abweichungen von dem Wert 1 : 0,25. Die höheren Verhältniszahlen von 12 und 13 erklären sich vielleicht dadurch, daß diese Präparate nur sehr wenig gewaschen wurden; außerdem ist die Verdünnung bei diesen Versuchen geringer als bei den anderen. Die Versuche beweisen jedenfalls, daß man auch bei 0° oder gewöhnlicher Temperatur (Versuche 16 und 17) nicht das von M. Gröger angegebene Trihydrat $4\ ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3\ H_2O$ bekommt, obwohl dieses nach M. Gröger bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Lösung von ZnO in CrO_3 von bestimmter Konzentration und bestimmtem Mol-Verhältnis auskristallisiert.

c) Über die durch Hydrolyse bei höherer Temperatur entstehenden basischen Zink-Chromate.

Bei den Versuchen, bei denen Zink-Salz-Lösungen bei 0° mit $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ umgesetzt wurden, wurde beobachtet, daß aus dem Filtrat bei längerem Stehen Abscheidungen erfolgten, die unter dem Mikroskop mehr oder weniger deutlich kristallin erschienen. Bei der Umsetzung von $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ mit Zn-Salz-Lösungen entsteht, wie gezeigt wurde, ein stark basisches Zink-Chromat. Daraus ergibt sich, daß die überstehende Lösung sauer wird.

Das bei 0° sich abscheidende basische Chromat hat nahezu die Zusammensetzung $4\ ZnO \cdot CrO_3$. Die Reaktionsgleichung lautet daher:

I. $4\ ZnCl_2 + Na_2CrO_4 + 3\ H_2O = ZnCrO_4 \cdot 3\ ZnO + 6\ HCl + 2\ NaCl$.

Da Zink-Salz und $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ im molaren Verhältnis 1 : 1 im allgemeinen angewendet wurden, ergibt sich als zweite Gleichung:

II. $3\ Na_2CrO_4 + 6\ HCl = 6\ NaCl + 3\ H_2CrO_4$.

Selbstverständlich werden sich hier gewisse Gleichgewichte herausbilden, jedenfalls aber enthält die Lösung neben Natriumchromat noch Bichromat und freie Chromsäure. Dadurch erklärt sich, daß die erste Fällung bei 0° keineswegs quantitativ ist, denn die Löslichkeit des basischen Zink-Chromates wächst mit steigender Konzentration von freier Chromsäure. Man kommt bei der Umsetzung bei 0° zu einem Gleichgewicht, wobei die überstehende Lösung Zink-Chromate enthält, die mehr CrO_3 enthalten als der Bodenkörper. Die im Vorhergehenden beschriebene Beobachtung erneuter Abscheidung basischen Zink-Chromates aus dem Filtrat, sobald dieses Zimmertemperatur angenommen hat, ist zweifellos ein hydrolytischer Vorgang, da ja der Hydrolysengrad mit steigender Temperatur stark zunimmt. Es war außerordentlich interessant festzustellen, wie die Zusammensetzung dieser bei Temperaturerhöhung infolge Hydrolyse sich abscheidender Produkte ist. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß zunächst bei 0° $Zn(CH_3COO)_2$-Lösung mit Na_2CrO_4-Lösung umgesetzt wurde; nach der Filtration bei 0° ließ man das Filtrat Zimmertemperatur annehmen (etwa 18—20°), filtrierte eneut ab und erhitzte dieses zweite Filtrat dann zum

Sieden, wobei eine dritte Abscheidung entstand, welche ebenfalls isoliert und analysiert wurde. In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse dieser Versuche wiedergegeben.

Bei der Darstellung von Präparat 14 wurde dieses bei 0° abfiltriert (Ausbeute 6 g). Des Filtrat ließ man dann etwa einen halben Tag bei Zimmertemperatur stehen. Der sich abscheidende Niederschlag (Präparat 14_I) wurde abfiltriert und mit H_2O von Zimmertemperatur und mit Aceton und Äther gewaschen (Ausbeute 2,5 g). Unter dem Mikroskop erkennt man zu Sternchen aggregierte sehr feine Kristallnädelchen. Nunmehr wurde das Filtrat von 14_I zum Sieden erhitzt. Es entsteht ein neuer Niederschlag, der abfiltriert und mit heißem H_2O, dann mit Aceton und Äther gewaschen wurde. (14_{II}: Ausbeute 4 g).

In entsprechender Weise wurden Versuche mit Präparat 15, 21 und 22 durchgeführt. Allerdings fehlt bei Präparat 15 das bei 100° herausgekochte Produkt; bei Präparat 21 und 22 wurden die bei 0° gefällten Produkte nur abfiltriert, aber nicht analysiert. Das bei 19° sich ausscheidende Präparat ist stets unter dem Mikroskop deutlich kristallin. Es sind, wie schon bei 14_I angegeben, zu Sternchen aggregierte Nädelchen. Das bei 100° herausgekochte Präparat ist ebenfalls kristallin, aber so fein, daß die Kristallform nicht erkennbar ist. Die bei 19° und 100° erhaltenen Fällungen filtrieren sehr viel leichter als die Fällung bei 0°, die schleimig ist und daher zur Filtration lange Zeit beansprucht.

Das überraschendste Ergebnis der Tabelle 3 ist, daß die Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Niederschläge bei den einzelnen Präparaten hinsichtlich ihres Verhältnisses $ZnO : CrO_3$ nahezu keine Veränderung erleidet und daß andererseits der Vergleich zwischen den einzelnen Präparaten ergibt, daß das Verhältnis $ZnO : CrO_3$ bei diesen erheblich sich ändert; es liegt zwischen 1 : 0,24 und 1 : 0,30. Es wurde schon betont, daß bei sämtlichen Versuchen die -I- Präparate unter dem Mikroskop eine deutliche Kristallform erkennen lassen, die bei allen gleich ist trotz des wechselnden Verhältnisses $ZnO : CrO_3$. Dies legt den Gedanken nahe, daß isomorphe Mischungen innerhalb der Zink-Chromate von verschieden stark basischem Charakter möglich sind.

Der H_2O-Gehalt der Präparate nimmt mit steigender Temperatur ab, zeigt aber absolut ganz außerordentliche Differenzen.

Z. B. enthält Präparat 14_{II} (100°) 14,84 % H_2O, Präparat 22_{II} (100°) 8,58 % H_2O.

Präparat 14_{II} kann als 4 ZnO · CrO_3 · 4 H_2O formuliert werden. Bei allen übrigen erscheint eine Formulierung nicht gerechtfertigt.

Tabelle 3

Nr.	Temp.	% ZnO	% CrO_3	% H_2O	Zn : CrO_3 : H_2O
14	0°	62,21	18,32	19,47	1,000 : 0,240 : 1,414
14_I	19°	62,68	18,52	18,80	1,000 : 0,240 : 1,355
14_{II}	100°	65,69	19,47	14,84	1,000 : 0,241 : 1,020
15	0°	61,94	20,32	17,74	1,000 : 0,266 : 1,293
15_I	19°	61,80	20,35	17,85	1,000 : 0,268 : 1,305
21_I	19°	63,09	22,32	14,59	1,000 : 0,287 : 1,044
21_{II}	100°	65,27	24,47	10,26	1,000 : 0,305 : 0,710
22_I	19°	63,49	22,91	13,60	1,000 : 0,293 : 0,968
22_{II}	100°	66,61	24,81	8,58	1.000 : 0,303 : 0,582

Die Präparate 21 und 22 wurden in der gleichen Weise dargestellt wie Präparat 15.

II. Über Veränderungen der Präparate bei anhaltendem Kochen.

Die Fällungsversuche hatten, wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, keine befriedigenden Resultate geliefert. Die Abweichungen von dem Verhältnis $ZnO : CrO_3 = 1 : 0{,}25$ sind zu groß, als daß sie nur analytisch erklärt werden könnten, zumal die analytische Bestimmung der Bestandteile gut übereinstimmende Werte lieferte. Vor allem aber schwankt der Wassergehalt der Präparate außerordentlich und weicht von einem brauchbaren ganzzahligen Verhältnis sehr stark ab. Die Erklärung, daß das H_2O durch Adsorption gebunden würde, hat vor allem bei den Fällungen in der Siedehitze wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da diese Fällungen keineswegs schleimig, sondern pulvrig sind und sich gut filtrieren lassen, also keinerlei kolloidalen Charakter zeigen. Es bestand Aussicht zu einem definierten Produkt zu kommen, wenn die Präparate längere Zeit mit H_2O am Rückflußkühler gekocht wurden.

Präparat 18. Präparat 4 wurde eine Stunde in 250 ccm H_2O am Rückflußkühler gekocht, abgesaugt und mit heißem H_2O gewaschen. Dies wurde im Ganzen 6 mal durchgeführt. Beim Kochen färbte sich das Wasser jeweils gelb. Zum Schluß wurde das Präparat im Exsikkator getrocknet.

Präparat 19. Präparat 3 wurde 6 Stunden am Rückflußkühler ausgekocht, darauf mit heißem H_2O ausgewaschen. Bei diesem Versuch wurde also das zum Auskochen benützte H_2O nicht, wie es bei Präparal 18 geschehen war, mehrfach erneuert. Lufttrocken.

Präparat 20. Die Hälfte von Präparat 16 wurde 46 Stunden lang mit 300 ccm H_2O am Rückflußkühler gekocht, mit heißem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Tabelle 4

v = Analyse des Präparates vor dem Auskochen
n = Analyse des Präparates nach dem Auskochen

Nr.		% ZnO	% CrO_3	% H_2O	ZnO : CrO_3 : H_2O
4	(v)	69,39	20,90	9,71	1,000 : 0,245 : 0,632
18	(n)	65,44	20,30	14,26	1,000 : 0,252 : 0,984
3	(v)	67,81	20,16	12,03	1,000 : 0,242 : 0,801
19	(n)	58,18	18,56	13,26	1,000 : 0,258 : 1,77
16	(v)	58,78	19,35	21,87	1,000 : 0,268 : 1,680
20	(n)	53,77	16,97	29,26	1,000 : 0,257 : 2,401

Aus der Tabelle geht zunächst hervor, daß das Verhältnis ZnO : CrO_3 dem theoretischen Wert 1 : 0,25 durch das Auskochen näher gebracht wird. Immerhin sind auch jetzt noch die Abweichungen so, daß sie außerhalb der analytischen Fehlergrenze liegen. Völlig überraschend und im Widerspruch zu den Erfahrungen aus Tabelle 1 und 2 ist, daß bei diesem Kochen gleichzeitig erhebliche Mengen von H_2O durch die Präparate aufgenommen werden. Daß dabei ein kolloidchemischer Vorgang eine Rolle spielt, ist sehr unwahrscheinlich, denn die Ausgangspräparate werden durch das Kochen wesentlich körnig-kristalliner; ausserdem ist es von Kolloiden kaum bekannt, daß sie bei Temperatursteigerung ihren Wassergehalt erhöhen. Der Vorgang beim Auskochen steht aber im krassen Widerspruch mit der bisherigen Erfahrung, daß die in der Kälte gefällten basischen Zink-Chromate (Tabelle 1) stets mehr H_2O enthalten, als die bei Siedetemperatur dargestellten. Merkwürdig ist, daß die Wasseraufnahme der einzelnen Präparate sehr ungleichmäßig ist. Nach diesen Vorversuchen scheint es, als ob der H_2O-Gehalt mit der Zeit des Kochens ansteigen würde. Bei diesen Versuchen kann auch nicht gesagt werden, ob die Grenze der H_2O-Aufnahme innerhalb der Versuchszeit schon erreicht war. Nr. 18 entspricht ziemlich genau der Verbindung $4\,ZnO \cdot CrO_3 \cdot 4\,H_2O$; es ist aber sehr fraglich im Hinblick auf die anderen Versuche, ob nicht dieser H_2O-Gehalt, der stöchiometrisch passen würde, nur rein zufällig erreicht wurde. Zur Klärung wurden nunmehr Reihenversuche angesetzt, bei denen ein Präparat ausgekocht, ein Teil davon analysiert und das übrige erneut mit H_2O (etwa 500 ccm) ausgekocht wurde. Der abfiltrierte Anteil wurde stets auf Ton an der Luft getrocknet. Der erste Reihenversuch wurde mit Präparat 10 angestellt.

Die Darstellung dieser Versuchsreihe wird am besten in Tabellenform gegeben.

Tabelle 5

Präparat 10 A = Präparat 10, 5 Tage gekocht.
Präparat 10 B = Präparat 10 A, erneut 3 Tage gekocht.
Präparat 10 C = Präparat 10 B, erneut 3 Tage gekocht.

Präp.	% ZnO	% CrO_3	% H_2O	ZnO : CrO_3 : H_2O
10	65,25	20,86	13,89	1,000 : 0,260 : 0,961
10 A	63,11	20,25	16,64	1,000 : 0,244 : 0,95
10 B	—	—	—	— — —
10 C	64,87	16,95	18,18	1,000 : 0,213 : 1,265

Tabelle 6

Präparat 11 A = Präparat 11, 5 Tage gekocht.
Präparat 11 B = Präparat 11 A, 3 Tage erneut gekocht.
Präparat 11 C = Präparat 11 B, 3 Tage erneut gekocht.

Präp.	% ZnO	% CrO_3	% H_2O	ZnO : CrO_3 : H_2O
11	64,99	20,82	14,19	1,000 : 0,261 : 0,986
11 A	65,48	19,99	14,53	1,000 : 0,249 : 1,002
11 B	65,18	19,00	15,82	1,000 : 0,237 : 1,096
11 C	65,10	16,43	18,47	1,000 : 0,205 : 1,280

Die in Tabelle 5 und 6 wiedergegebenen Versuche zeigen, wie schon Tabelle 4, eine von der Kochdauer abhängige ständige Zuname des H_2O-Gehaltes der Präparate. Parallel damit geht ein Absinken des molaren Verhältnisses ZnO : CrO_3 und zwar sind die letzten Werte so, daß sie die Existenz einer Verbindung 5 ZnO · CrO_3 wahrscheinlich machen. Man kann sagen; mit langsam fortschreitender Hydrolyse nimmt der H_2O-Gehalt gleichzeitig zu; allerdings ist die Zunahme des letzteren recht unregelmäßig. Es sei noch darauf verwiesen, daß man bei Tabelle 5 und 6 nach der Auskochung wiederum 2 Präparate bekommt (Präparat 10 A, bezw. 11 A), die der Formel 4 ZnO · CrO_3 · 4 H_2O entsprechen.

Für die weiteren Kochversuche wurden Präparate verwendet, deren Darstellung erst später (s. Seite 69) beschrieben ist. Diese sind eindeutig kristallin.

Tabelle 7

Präparat 26 A = Präparat 26 zwei Stunden ausgekocht, dann abfiltriert und mit neuem H_2O weitere vier Stunden gekocht.
Präparat 26 B = Präparat 26 A, erneut zwei Tage gekocht.
Präparat 26 C = Präparat 26 B, erneut zwei Tage gekocht.

Präp.	% ZnO	% CrO_3	% H_2O	ZnO : CrO_3 : H_2O
26	47,83	37,88	14,29	1,000 : 0,644 : 1,29
26 A	63,28	22,29	14,43	1,000 : 0,28 : 0,41
26 B	55,38	17,55	27,07	1,000 : 0,257 : 2,21
26 C	63,65	19,22	17,13	1,000 : 0,246 : 1,22

Tabelle 8

Präparat 27 A = Präparat 27, 24 Stunden gekocht.
Präparat 27 B = Präparat 27 A, erneut 24 Stunden gekocht.
Präparat 27 C = Präparat 27 B, erneut 24 Stunden gekocht.
Präparat 27 D = Präparat 27 C, erneut 24 Stunden gekocht.

Präp.	% ZnO	% CrO_3	% H_2O	ZnO : CrO_3 : H_2O
27	55,35	41,08	3,57	1,000 : 0,604 : 0,116
27 A	63,97	24,86	11,17	1,000 : 0,316 : 0,789
27 B	66,50	21,91	11,59	1,000 : 0,268 : 0,787
27 C	66,02	21,71	12,26	1,000 : 0,260 : 0,839
27 D	65,74	21,90	12,36	1,000 : 0,271 : 1,070

Tabelle 7 und 8 bestätigen das schon durch die vorhergehenden Tabellen belegte Ergebnis, daß beim längeren Kochen der Präparate mit H_2O das Verhältnis ZnO : CrO_3 sich dem Wert 1 : 0,25 gleich 4 ZnO : CrO_3 sehr stark nähert und daß der H_2O-Gehalt ständig zunimmt. Eine Ausnahme bildet lediglich Präparat 26 C, bei dem plötzlich wieder eine Abnahme des H_2O-Gehaltes gegenüber Präparat 26 B konstatiert werden mußte. Eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten zu geben, ist auf Grund der hier beschriebenen Versuche noch nicht möglich, zumal der H_2O-Gehalt sich ständig ändert und diese Änderungen keinem ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnisse entsprechen. Erst eine neue Untersuchung kann eine Klärung dieser interessanten Verhältnisse bringen.

III. Zink-Chromate aus Lösungen von ZnO in wässriger CrO_3.

Bei den bisherigen Versuchen zur Darstellung von Zink-Chromaten war stets eine Zink-Lösung mit $Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$ umgesetzt worden. Die dabei entstehenden Zink-Chromate enthalten aber immer noch, wie die Analyse zeigte, Na_2O, wenn auch sehr geringe Mengen (bei der Analyse eines Präparates gefunden: 0,2 — 0,3 % Na_2O).

Eine weitere Möglichkeit der Darstellung ergibt sich aus der Einwirkung von freier CrO_3 auf ZnO. ZnO löst sich in konzentrierter CrO_3-Lösung zunächst völlig auf; bei weiterer Zugabe nimmt das eingetragene ZnO nur noch CrO_3 auf unter Bildung basischer Chromate, ohne jedoch in Lösung zu gehen. Diese Körper dürften jedoch kaum einheitlich sein, oder jedenfalls, wie schon M. Gröger zeigte, erst bei längerer Versuchsdauer und unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln, um den quantitativen Übergang des nicht gelösten ZnO in basisches Chromat sicherzustellen. Es wurde jedoch gefunden, daß man aus Lösungen von CrO_3 verschiedener Konzentration, die mit ZnO im Überschuß bei gewöhnlicher Temperatur versetzt worden waren, beim Kochen der Filtrate von dem Gemenge des basischen Chromats und nicht umgesetzten Zink-Oxyds sehr schön kristallisierte Zink-Chromate erhält.

a) $ZnCrO_4 \cdot H_2O$.

Nach der angegebenen Methode gelingt es sogar, das normale Zink-Chromat zu bekommen, das M. Gröger durch Einengen von ZnO-CrO_3-Lösungen über H_2SO_4 dargestellt hat.

Zu einer Lösung von 100 gr CrO_3 (H_2SO_4-frei) in 100 ccm H_2O gibt man allmählich 70 gr ZnO; es tritt dabei starke Erwärmung auf. Man kühlt daher jeweils nach dem Eintragen einer kleinen Portion so weit ab, daß die CrO_3-Lösung eben etwa handwarm ist. Nach der Filtration von dem nicht in Lösung gegangenen basischen Zink-Chromat und ZnO wird die Lösung am Rückflußkühler einige Zeit zum Sieden erhitzt. Dabei scheiden

sich schöne Kristalle in Gestalt von aggregierten Tafeln ab. Man filtriert und trocknet auf Ton über H_2SO_4 ohne zu waschen. Die Kristalle sind rötlichbraun gefärbt. Ausbeute 3,6 g.

$ZnCrO_4 \cdot 1\ H_2O$ berechnet: 40,81 % ZnO
50,15 % CrO_3
9,04 % H_2O

gefunden: 39,01 % ZnO
51,63—51,77 % CrO_3
9,29 % H_2O (aus Differenz berechn.)

gefunden: ZnO : CrO_3 : H_2O = 1,000 : 1,078 : 1,075;
Präparat Nr. 23a.

Für diese und die nachfolgenden Verbindungen finden sich die Belegzahlen der Analysen ebenfalls in der Tabelle im Anhang.

Bei einer zweiten Darstellung wurde gefunden

(Präparat 23 b): ZnO 39,00—38,84 %
CrO_3 49,01—49,07 %
H_2O 12,04 % (als Differenz berechnet);

ZnO : CrO_3 : H_2O = 1,000 : 1,025 : 1,397

Bei diesem zweiten Präparat ist offensichtlich der H_2O-Gehalt zu hoch; es ist möglich, daß noch ein zweites Hydrat von $ZnCrO_4$ existiert.

b) $2\ ZnO \cdot CrO_3 \cdot x\ H_2O$.

Erste Darstellungsmethode.

100 g CrO_3 werden in 300 ccm H_2O gelöst und im Übrigen genau wie unter a) angegeben behandelt. Beim Kochen der ZnO-CrO_3-Lösung scheiden sich ziemlich grob-kristalline, zu Haufen vereinigte Stäbchen ab, von braunstichiger Farbe. Ausbeute 3,5 g. Präparat 24a.

Gefunden: ZnO 55,67 %
CrO_3 35,82—35,95 %
H_2O 7,45 % (als Differenz berechnet).

ZnO : CrO_3 : H_2O = 2,00 : 1,03 : 1.19.

Bei der Wiederholung der Darstellung (Präparat 24b) wurde gefunden:

ZnO 56,91 %
CrO_3 35,11 %
H_2O 7,98 % (als Differenz berechnet).

$ZnO : CrO_3 : H_2O = 2{,}00 : 1{,}004 : 1{,}27.$

Zweite Darstellungsmethode.

Zu einer Lösung von 50 g CrO_3 in 125 ccm H_2O gibt man unter Kühlung allmählich 40 g ZnO. Nach der Filtration wird aus der Lösung mit Aceton Zink-Chromat ausgefällt (auf 100 ccm Lösung 200 ccm Aceton). Man wäscht mit 100 ccm Aceton + H_2O = 1:2 und zuletzt mit Äther. Präparat 24c.

Gefunden: ZnO 54,19—54,06 %
CrO_3 32,32—32,54 %
H_2O 13,42 % (als Differenz berechnet)

$ZnO : CrO_3 : H_2O = 2{,}00 : 0{,}98 : 2{,}24.$

Bei der zweiten Darstellung wurde genau ebenso verfahren, jedoch anschließend im Exsikkator getrocknet. Die Ausfällung mit Aceton ist so fein, daß keine Kristallform erkennbar ist. Farbe: braunstichig gelb. Präparat 24d.

Gefunden: ZnO 56,88—57,16 %
CrO_3 33,49—33,60 %
H_2O 9,43 % (als Differenz berechnet)

$ZnO : CrO_3 : H_2O = 2{,}00 : 0{,}96 : 1{,}49.$

Der H_2O-Gehalt der Präparate ist schwankend. Präparat 24d entspricht der von M. Gröger angegebenen Formel $2\,ZnO \cdot CrO_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$.

c) Präparate wechselnder Zusammensetzung.

Man kann das unter a) und b) in Anwendung gebrachte Verfahren zur Darstellung von Zink-Chromaten weiterhin derart variieren, daß man CrO_3-Lösungen verschiedener Konzentration in Anwendung bringt. Es wurden Versuche gemacht mit Lösungen, die auf 100 ccm H_2O 25 g CrO_3, 33 1/3 g (Präparat 24), 40 g, 50 g und 100 g (Präparat 23) enthalten. Zu stöchiometrisch eindeutig definierten Präparaten gelangt man jedoch nur bei Anwendung von 33 1/3 und 100 g CrO_3 auf 100 g H_2O.

Von den Versuchen seien nur zwei erwähnt, da diese Präparate zu Kochversuchen Verwendung fanden (vgl. S. 64).

Darstellung von Präparat 26. In eine Lösung von 250 g CrO_3 in 625 ccm H_2O werden unter Kühlung allmählich 200 g ZnO eingetragen. Das Filtrat wird am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Von der ausgeschiedenen Kristallisation wird abfiltriert und nach Kühlung erneut ZnO eingetragen. Wiederholt man das dreimal, so bekommt man schließlich eine Ausbeute des herausgekochten kristallisierten Produktes von zusammen 8 g. Das Präparat wurde ganz kurz mit H_2O gewaschen und getrocknet. Farbe braungelb. Gefunden: $ZnO : CrO_3 : H_2O = 1{,}00 : 0{,}64 : 1{,}29$.

Es mag sein, daß diese Kristallisation einem Chromat von der Zusammensetzung $3\,ZnO \cdot 2\,CrO_3 \cdot x\,H_2O$ entspricht.

Eine Wiederholung des eben beschriebenen Versuches lieferte jedoch, obwohl das Präparat überhaupt nicht gewaschen war, ein anderes Verhältnis von $ZnO : CrO_3$. Sehr auffallend dabei ist der außerordentlich niedere H_2O-Gehalt von nur 3,6 %. Dieses Präparat wurde ebenfalls für Kochversuche verwendet (vgl. S. 64).

In diesem Zusammenhang seien noch zwei Präparate erwähnt, die zwar ebenfalls ein von der Ganzzahligkeit stark abweichendes Verhältnis $ZnO : CrO_3$ lieferten, jedoch durch den niedrigen Gehalt an H_2O interessant erscheinen:

Präparat 28: Gefunden: ZnO 57,13 %
CrO_3 39,93 %
H_2O 2,95 % (als Differenz berechnet)
$ZnO : CrO_3 : H_2O = 1{,}000 : 0{,}568 : 0{,}233$.

Präparat 29: Gefunden: ZnO 57,83—57,83 %
CrO_3 40,34 %
H_2O 1,83 % (als Differenz berechnet)
$ZnO : CrO_3 : H_2O = 1{,}000 : 0{,}568 : 0{,}143$.

Sie wurden erhalten aus Lösungen von 100 g CrO_3 in 250 ccm H_2O, sind aber vermutlich teilweise hydrolysiert, da sie mit H_2O kurz gewaschen wurden. Allerdings ist es merkwürdig, daß sie sowohl in ihrem molaren Verhältnis, wie in ihren absoluten Prozenten eine bemerkenswerte Übereinstimmung zeigen.

Zusammenfassung.

1. Die Untersuchung der Umsetzung zwischen Zink-Salz und $Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ ergab, daß die dabei entstehenden Fällungen in ihrer Zusammensetzung um das Verhältnis $ZnO : CrO_3 = 4 : 1$ herumliegen, ohne ihm jedoch genau zu entsprechen. Der H_2O-Gehalt der Präparate schwankt in beträchtlichen Grenzen. Die Abweichungen von dem Verhältnis 4 : 1 sind vielleicht als Mischkristallbildungen mit anderen basischen Zink-Chromaten zu erklären.

2. Bei langdauernder Behandlung basischer Zink-Chromate mit kochendem H_2O erhält man Präparate, deren Verhältnis $ZnO : CrO_3$ ziemlich genau 4 : 1 ist. Bei sehr langem Kochen findet jedoch weitere Hydrolyse statt, die zu einem Produkt $ZnO : CrO_3 = 5 : 1$ führt.

3. Obwohl gelegentlich Präparate erhalten wurden, die mit der Formel $4\ ZnO \cdot CrO_3 \cdot 4\ H_2O$ (auch $3\ H_2O$) übereinstimmende Werte lieferten, dürfen diese Hydrate nicht als definiert gelten. Bei den Kochversuchen zeigte sich nämlich die merkwürdige Erscheinung, daß der H_2O-Gehalt der trockenen Präparate bei fast gleichbleibendem Verhältnis $ZnO : CrO_3$ in weiten Grenzen schwankt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das H_2O nur zeolithisch gebunden ist.

4. Aus Lösungen von ZnO in wässriger CrO_3 erhält man beim Kochen sehr schöne kristallisierte Zink-Chromate definierter Zusammensetzung. Besonders bemerkenswert ist die Darstellung des neutralen Zink-Chromats $ZnCrO_4 \cdot H_2O$ auf diesem Wege.

5. Die Darstellung dieser Verbindung ist ein Beispiel für die Entstehung eines neutralen Salzes durch Hydrolyse von in Lösung befindlichen sauren Verbindungen, so wie man durch Hydrolyse von neutralen Salzen bei höherer Temperatur sehr leicht zu basischen Salzen gelangt.

6. Es wurde gezeigt, daß durch Aceton-Fällung von wässriger $ZnO - CrO_3$-Lösung die Verbindung $2\,ZnO \cdot CrO_3$ erhalten werden kann.

7. Die außerordentlichen Schwankungen im H_2O-Gehalt, der infolgedessen in keinem ganzzahligen Verhältnis zu den übrigen Komponenten steht, ist bei sämtlichen dargestellten Zink-Chromaten zu beobachten. Diese bemerkenswerte Eigenschaft wurde bei allen bisherigen Untersuchungen über Zink-Chromate völlig außer acht gelassen.

Tafel I

Nr.	Zn - Bestimmung		Cr - Bestimmung	
	Einwage (g)	$ZnNH_4PO_4$ gefunden (g)	Einwage (g)	ccm $Na_2S_2O_3$ $^n/_{10}$
1	a) 0,4777	0,6674	0,0928	6,50
	b) 0,6162	0,8666	0,1170	8,30
2	a) 0,1583	0,2034	0,2237	15,78
	b) 0,3334	0,4316	0,1225	8,72
3	a) 0,1874		0,1218	7,47
	b) —		0,1220	7,45
4	a) 0,0890	0,1281	0,1306	8,21
	b) 0,2098	0,2973	0,1181	7,38
12	a) 0,2830	0,3275	0,3108	21,68
	b) —	—	0,2797	20,30
13	a) 0,2540	0,3074	0,1257	9,46
	b) 0,1850	0,2029	0,2813	21,40
18	a) 0,4417	0,6317	0,2811	17,09
	b) 0,3213	0,4641	0,1744	10,63
19	a) 0,1450	0,1861	0,1128	6,30
	b) 0,1249	0,1557	0,1678	9,30

Resultate		Mittelwerte		% H_2O als Differenz berechn.	$ZnO : CrO_3 : H_2O$
% ZnO	% CrO_3	% ZnO	% CrO_3		
63,70	23,38	63,89	23,53	12,58	1,000 : 0,300 : 0,889
64,07	23,67				
58,59	23,52	58,79	23,62	17,59	1,000 : 0,327 : 1,352
59,01	23,72				
67,81	19,98	67,81	20,16	12,03	1,000 : 0,242 : 0,801
—	20,34				
69,63	20,96	69,39	20,90	9,71	1,000 : 0,245 : 0,633
69,14	20,84				
52,77	24,25	52,77	24,23	23,00	1,000 : 0,374 : 1,968
—	24,20				
55,18	25,09	55,10	25,22	19,68	1,000 : 0,372 : 1,613
55,01	25,35				
65,21	20,28	65,44	20,30	14,26	1,000 : 0,252 : 0,984
65,66	20,32				
58,52	18,62	58,18	18,56	23,26	1,000 : 0,258 : 1,770
57,84	18,50				

Tafel II

Nr.	Zu 200 ccm gelöste Substanz (g)	Aus 50 ccm g $ZnNH_4PO_4$	Für 25 ccm verbrauchte ccm $Na_2S_2O_3$ $^n/_{10}$
5	1,4313	a) 0,5213	23,89
		b) 0,5223	23,89
6	1,4971	a) 0,5424	24,80
		b) 0,5419	24,89
7	1,2191	a) 0,4409	20,56
		b) 0,4427	20,56
8	0,6630	a) 0,2353	11,00
		b) 0,2370	11,00
9	1,9995	a) 0,7186	34,88
		b) 0,7212	34,93
10	0,9998	a) 0,3585	15,68
		b) 0,3568	15,72
10 A	1,0558	a) 0,3652	16,07
		b) 0,3655	16,07
10 C		a)	
		b)	
11	1,4660	a) 0,5210	22,95
		b) 0,5238	22,95
11 A	1,0038	a) 0,3600	19,08
		b) 0,3607	19,08
11 B	0,8533	a) 0,3050	12,19
		b) —	12,19
11 C	1,2696	a) 0,4533	15,68
		b) 0,4532	15,68

Gefunden		Mittelwerte		% H_2O als Differenz berechn.	$ZnO : CrO_3 : H_2O$
% ZnO	% CrO_3	% ZnO	% CrO_3		
66,47 66,60	22,27 22,27	66,54	22,27	11,19	1,000 : 0,272 : 0,759
66,08 66,02	22,09 22,18	66,05	22,14	11,81	1,000 : 0,273 : 0,807
65,97 66,24	22,49 22,49	66,11	22,49	11,40	1,000 : 0,270 : 0,779
64,73 65,20	22,12 22,12	64,96	22,12	12,92	1,000 : 0,277 : 0,898
65,55 65,79	23,27 23,30	65,67	23,29	11,04	1,000 : 0,288 : 0,759
65,40 65,10	20,85 20,87	65,25	20,86	13,89	1,000 : 0,260 : 0,961
63,09 63,14	20,25 20,25	63,12	20,25	16,63	1,000 : 0,244 : 0,950
		64,87	16,95	18,18	1,000 : 0,213 : 1,265
64,81 65,17	20,82 20,82	64,99	20,82	14,19	1,000 : 0,261 : 0,986
65,41 65,55	19,99 19,99	65,48	19,99	14,53	1,000 : 0,249 : 1,002
65,18 —	19,00 19,00	65,18	19,00	15,82	1,000 : 0,237 : 1,096
65,10 65,10	16,43 16,43	65,10	16,43	18,47	1,000 : 0,205 : 1,280

Tafel III

Nr.	Zu 200 ccm gelöste Substanz (g)	Aus 50 ccm g $ZnNH_4PO_4$	Für 25 ccm verbrauchte ccm $Na_2S_2O_3$ $^n/_{10}$
14	1,0862	a) 0,3700 b) 0,3710	15,38 15,43
14_I	0,9704	a) 0,3327 b) —	13,91 13,96
14_{II}	1,1486	a) 0,4128 b) 0,4145	17,30 17,35
15	0,9076	a) 0,3078 b) 0,3087	13,90 13,90
15_I	0,6198	a) 0,2100 b) 0,2095	9,47 9,42
16	1,2088	a) 0,3892 b) 0,3899	17,85 —
17	1,0122	a) 0,3394 b) —	13,86 13,86
20	0,9112	a) b)	
21_I	0,7961	a) b)	13,32 13,32
21_{II}	0,8818	a) 0,3151 b) 0,3170	16,56 —
	1,2062	a) 0,4310 b) —	22,08 22,08
22_I	1,0110	a) 0,3518 b) 0,3520	17,37 17,37
22_{II}	1,1866	a) 0,4330 b) 0,4336	22,08 22,08
23a	0,8256	a) 0,1766 b) 0,1778	31,96 32,05
23b	1,0485	a) 0,2242 b) 0,2233	38,53 38,58

Tafel III

Gefunden		Mittelwerte		% H_2O als Differenz berechn.	$ZnO : CrO_3 : H_2O$
% ZnO	% CrO_3	% ZnO	% CrO_3		
62,13 62,29	18,29 18,34	62,61	18,32	19,47	1,000 : 0,240 : 1,414
62,68 —	18,51 18,53	62,68	18,52	18,80	1,000 : 0,240 : 1,355
65,55 65,82	19,45 19,50	65,69	19,48	14,83	1,000 : 0,242 : 1,020
61,85 62,03	20,32 20,32	61,94	20,32	17,74	1,000 : 0,266 : 1,293
61,80 61,79	20,40 20,30	61,80	20,35	17,85	1,000 : 0,268 : 1,305
58,73 58,83	19,35 —	58,78	19,35	21,87	1,000 : 0,268 ; 1,680
61,17 —	18,22 18,22	61,17	18,22	20,61	1,000 : 0,242 : 1,525
53,77 —	16,97 16,97	53,77	16,97	29,26	1,000 : 0,257 : 2,401
63,09 —	22,32 22,32	63,09	22,32	14,59	1,000 : 0,287 : 1,044
65,18 65,56 65,17 —	24,54 — 24,41 24,41	65,27	24,47	10,26	1,000 : 0,305 : 0,710
63,47 63,50	22,91 22,91	63,49	22,91	13,60	1,000 : 0,293 : 0,968
66,56 66,65	24,81 24,81	66,61	24,81	8,58	1,000 : 0,303 : 0,582
38,79 39,23	51,63 51,77	39,01	51,70	9,29	1,000 : 1,078 : 1,075
39,00 38,84	49,01 49,07	38,96	49,04	12,04	1,000 : 1,025 : 1,397

Tafel IV

Nr.	Zu 200 ccm gelöste Substanz (g)	Aus 50 ccm g $ZnNH_4PO_4$	Für 25 ccm verbrauchte ccm $Na_2S_2O_3$ $^n/_{10}$
24 a	0,8178	a) 0,2541 b) —	21,97 22,05
24 b	0,2354	a) 0,1469 b) —	6,20 6,20
24 c	0,5486	a) 0,1557 b) 0,1564	13,30 13,39
24 d	0,5348	a) 0,1557 b) 0,1564	13,43 13,48
26	1,1416	a) 0,2994 b) 0,2998	32,43 —
26 A	0,6504	a) 0,2249 b) 0,2262	11,22 11,22
26 B	1,0196	a) 0,3096	13,85
26 C	1,0310	a) 0,3598 b) —	15,31 15,34
27	0,9696	a) 0,2947 b) 0,2938	30,83 —
27 A	1,2488	a) 0,4375 b) 0,4385	15,82 15,82
27 B	1,1393	a) 0,4154 b) —	18,68 18,78
27 C	0,8186	a) 0,2963 b) —	13,33 13,33
27 D	1,2718	a) 0,4584 b) —	20,88 20,88
28	0,3606	a) 0,2259	21,59
29	0,9147	a) 0,2900 b) 0,2903	30,46 —

Tafel IV

Gefunden		Mittelwerte		% H_2O als Differenz berechn.	$ZnO : CrO_3 : H_2O$
% ZnO	% CrO_3	% ZnO	% CrO_3		
56,67	35,82	56,67	35,88	7,45	1,000 : 0,515 : 0,593
—	35,95				
56,91	35,11	56,91	35,11	7,98	1,000 : 0,502 : 0,633
—	35,11				
54,19	32,32	54,12	32,46	13,42	1,000 : 0,488 : 1,120
54,06	32,54				
56,88	33,49	57,02	33,55	9,43	1,000 : 0,480 : 0,747
57,16	33,60				
47,83	37,88	47,83	37,88	14,29	1,000 : 0,644 : 1,29
—	—				
63,49	22,29	63,28	22,29	14,43	1,00 : 0,28 : 0,41
63,07	22,29				
55,38	17,55			27,07	1,000 : 0,254 : 0,221
63,65	19,20	63,65	19,22	17,17	1,000 : 0,246 : 1,220
—	19,24				
55,44	41,08	55,35	41,08	3,57	1,000 : 0,604 : 0,116
55,26	—				
63,90	24,86	63,97	24,86	11,17	1,000 : 0,316 : 0,789
64,04	24,86				
66,50	21,86	66,50	21,91	11,59	1,000 : 0,268 : 0,787
—	21,97				
66,02	21,72	66,02	21,72	12,26	1,000 : 0,260 : 0,839
—	21,72				
65,74	21,90	65,74	21,90	12,36	1,000 : 0,271 : 1,070
—	21,90				
57,13	39,92			2,95	1,000 : 0,568 : 0,233
57,83	40,34	57,83	40,34	1,83	1,000 : 0,568 : 0,143
57,83	—				

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt unter Anleitung des Herrn Privatdozenten Dr. R. Scholder. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Dr. Scholder, für das bewiesene Wohlwollen und die vielseitige Unterstützung, die er mir angedeihen ließ, herzlichst zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Werner Sandner, bin geboren am 4. Mai 1905 zu Ansbach. Meine Eltern sind Dr. Fr. Sandner und Th. Sandner, geb. Meyer. Ich besuchte die Volksschule zu Rufach (Oberelsaß) und Lörchingen (Lothringen) und die hum. Gymnasien zu Saarburg (Lothringen) und Nürnberg. Am letzteren, dem Melanchthon-Gymnasium zu Nürnberg, absolvierte ich im März 1923. Seit S.-S. 1923 studierte ich an den Universitäten Erlangen und Tübingen Chemie. Das erste chem. Verbandsexamen legte ich im November 1926, das zweite chem. Verbandsexamen im Januar 1928 in Erlangen ab.

Ich bin bayerischer Staatsangehöriger und evangelischen Bekenntnisses.